

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Pracaxi: novo coletor para flotação de Xenotima

Autora: Rafaella Lúcia Martins  
Orientador: Prof. Gilberto Rodrigues da Silva

Dezembro/2021

Rafaella Lúcia Martins

Pracaxi: novo coletor para flotação de Xenotima

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Gilberto Rodrigues da Silva

Belo Horizonte  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia

2021

M386p

Martins, Rafaella Lúcia.

Pracaxi [recurso eletrônico] : novo coletor para flotação de Xenotima / Rafaella Lúcia Martins. – 2022.

1 recurso online (xiii, 66 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Gilberto Rodrigues da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses.  
3. Terras raras - Teses. 4. Flotação - Teses. 5. Óleo de pracaxi - Teses.  
I. Silva, Gilberto Rodrigues da. II. Universidade Federal de Minas Gerais.  
Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 622(043)

## FOLHA DE APROVAÇÃO



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Dissertação intitulada "**Pracaxi: Novo Coletor Para Flotação de Xenotima**",  
área de concentração: Tecnologia Mineral, apresentada pela candidata **Rafaella  
Lúcia Martins**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica,  
Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos  
seguintes membros:

Prof. Gilberto Rodrigues da Silva  
Orientador - PhD (UFMG)

Prof. Antônio Eduardo Clark Peres  
PhD (UFMG)

Prof.ª Andréia Bicalho Henriques  
Dr.ª (UFMG)

Prof.ª Otávia Martins Silva Rodrigues  
Dr.ª (UFOP)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 31 de janeiro de 2022

## **DEDICATÓRIA**

*Este trabalho é dedicado a toda minha família e amigos que sempre me apoiaram.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por mais esta conquista!

Aos meus queridos pais Frederico e Beatriz, às minhas irmãs Débora, Natália e Carolina e aos meus queridos sobrinhos que fazem da minha vida mais feliz.

Ao meu orientador Gilberto pela oportunidade, paciência, dedicação e confiança depositada em mim ao longo desta jornada.

Aos meus colegas Luciano e Leandro pela ajuda e apoio durante todo o percurso do mestrado.

*Envelhecer, qualquer animal é capaz. Desenvolver-se é prerrogativa dos seres humanos. Somente poucos reivindicam esse direito.*

*Osho*

## RESUMO

Os elementos de terras-raras têm desempenhado um papel chave no avanço tecnológico, ganhando grande visibilidade no mercado mundial de commodities a partir de 2009, quando cotas de produção e exportação foram implementadas pela China, maior produtor mundial. Com a redução da oferta e elevação dos preços, o mundo vive uma corrida pelo processamento dos recursos de terras-raras ainda não explorados. A xenotima, recurso de TR pesado ( $\text{YPO}_4$ ), pode ser encontrada associada a rochas graníticas, como no depósito brasileiro de Pitinga, localizado na região amazônica, onde os principais minerais de ganga são o quartzo, a microclima e a albita. A flotação consiste no principal método de concentração das terras-raras, embora poucos estudos sejam publicados sobre o processamento de minérios de xenotima, principalmente no que se refere à inovação no uso de reagentes. O presente trabalho investiga a aplicação de um novo coletor produzido a partir do óleo de pracaxi, um óleo amazônico abundante no Brasil, na flotação seletiva entre a xenotima e seus principais minerais de ganga. O estudo envolveu a síntese e caracterização do coletor, a caracterização química, mineralógica e de superfície dos minerais, além de avaliações da adsorção e flotabilidade do coletor via ensaios de microflotação, potencial zeta e tensão superficial e análises de DRX, WDXRF, ICP-MS, FTIR e XPS. Composto majoritariamente por ácido oleico (56,2%), linoleico (14,1%) e beênico (10,6%), o coletor de pracaxi apresentou grande potencial de flotação de xenotima em pH básico (pH 9,0), com seletividade de até 90% em relação aos minerais de ganga. A intensificação da carga negativa na superfície da xenotima (diminuição do potencial zeta) e a presença da banda  $1545\text{ cm}^{-1}$  nos dados de FTIR, indicam que a interação entre o coletor e o mineral é de natureza química. As baixas dosagens requeridas pelo coletor de pracaxi (5mg/L), quando comparada a coletores tradicionais, indicam o efeito sinérgico entre os diferentes sais de ácidos graxos em sua composição. A presença do Fe na estrutura dos minerais de gangas, agindo como ativador, pode ser a responsável pela flotabilidade desses minerais, o que pode ser um ponto relevante na aplicação do reagente, a depender da mineralogia do minério.

**Palavras-chave:** Terras-raras, Xenotima, Caracterização superficial, Flotação, Novos coletores, Óleo de pracaxi.



## ABSTRACT

Rare earth elements (REE) have played a key role in recent technological advancements, showing increasing interest in the commodity market since 2009, when production and export quotas were implemented by China, the world's largest producer. With the reduction in supply and rising prices, the world is experiencing a race for the processing of rare earth deposits not yet exploited. Xenotime, a heavy REE resource (YPO<sub>4</sub>), is found mainly associated with quartz, a microclimate and albite in granitic rocks, as in the Brazilian deposit of Pitinga, located in the Amazon region. Flotation is the main concentration method for the processing of rare earths, although few studies have been published on the processing of xenotime ores, especially with regard to innovation in the use of reagents. The present work investigates the application of a new collector produced from pracaxi oil, an abundant Amazon oil found in Brazil, in the selective flotation between xenotime and its main gangue minerals. The study involved the synthesis and characterization of the collector, chemical, mineralogical and surface characterization of minerals, as well as evaluations of adsorption and flotability of the collector via microflotation, zeta potential and surface tension tests and XRD, WDXRF, ICP-MS, FTIR and XPS analyses. The pracaxi collector, which is composed mainly of oleic (56.2%), linoleic (14.1%) and behenic acids (10.6%), showed great potential for xenotime flotation at basic pH (pH 9.0), with selectivity of up to 90% in relation to the gangue minerals. The increase in the negative xenotime surface charge (zeta potential) and the presence of a 1545 cm<sup>-1</sup> band in the FTIR data indicate that the interaction between the collector and the mineral is chemical in nature. The low dosages required by the pracaxi collector (5mg/L), when compared to traditional collectors, indicate the synergistic effect between the different fatty acid salts in its composition. The presence of Fe in the structure of the silicates, acting as an activator, may be responsible for the flotability of these minerals, which may be a relevant point in the application of the reagent, depending on the mineralogy of the ore.

**Keywords:** Rare Earth, Xenotime, Surface Characterization, Flotation, Novel Collector, Pracaxi Oil

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Tabela periódica (GOONAN, 2011).....	18
Figura 3.2 - Exemplos de aplicações das terras-raras (FEDERAL, 4). ....	25
Figura 3.3 – Localização dos principais depósitos de terras-raras no Brasil (FEDERAL, 4).....	31
Figura 3.4 - Mapa de localização e mapa geológico do granito Madeira (LAUREIRO, 1994).....	32
Figura 3.5 – Molécula de triglicerídeo composta por três tipos de ácidos graxos (palmítico, oleico e $\alpha$ -linolênico) (GUNSTONE, 2009). ....	41
Figura 3.6 – Exemplo de ácidos graxos saturado (a) e insaturado (b) (DE OLIVEIRA, 2017).....	43
Figura 3.7 – Reação de saponificação (DE OLIVEIRA, 2017).....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Tipos de depósitos de terras-raras / número de ocorrências documentadas, características e principais exemplos. Fonte: (LAPIDO-LOUREIRO, 2013), modificado. ....	22
Tabela 3.2 - Aplicações dos elementos de terras-raras, por ordem alfabética, Y e Sc. Fonte: (LAPIDO-LOUREIRO, 2013), modificado. ....	24
Tabela 3.3 – Composição química do concentrado de xenotima (YPO <sub>4</sub> ) da mina de Pitinga. Fonte: (BARBOSA, J. P., 2001), modificado. ....	33
Tabela 3.4 – Composição de elementos de terras-raras leves e pesadas da xenotima da mina de Pitinga. Fonte: (BARBOSA, J., 2001), modificado. ....	33

## LISTA DE NOTAÇÕES

<b>Símbolo/ Abreviatura</b>	<b>Descrição</b>
ETR	Elementos de terras-raras
TR	Terras-raras
ETRL	Elemento de terras-raras leve
ETRP	Elemento de terras-raras pesado
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
OPEP	Organização dos países exportadores de petróleo
MME	Ministério de Minas e Energia
MCTIC	Ministério de Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações
PIE	Ponto Isoelétrico
PCZ	Ponto de carga zero
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
CMC	Concentração Micelar Crítica
DRX	Difratometria de Raios X
REE	Rare earth elements
RE	Rare Earth
CMC	Critical Micelle Concentration
XRD	X-ray diffraction
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
PXO	Pracaxi oil
ATR	Attenuated total reflectance
PXC	Pracaxi oil collector
PMC	Premicellar concentration
PZC	Point of Zero Charge
WDXRS	Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence

<b>SUMÁRIO</b>	
<b>RESUMO</b> .....	<b>8</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>10</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>11</b>
<b>LISTA DE NOTAÇÕES</b> .....	<b>12</b>
<b>ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
2.1 Objetivo geral .....	17
2.2 Objetivos específicos .....	17
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
3.1 O que são terras-raras? .....	18
3.2 Geologia dos elementos de terras-raras.....	21
3.3 Principais aplicações das terras-raras.....	23
3.4 O mercado de terras-raras .....	25
3.5 Um histórico da produção de terras-raras no Brasil .....	27
3.6 Depósitos brasileiros de terras-raras .....	30
3.6.1 Mina de Pitinga – Mineração Taboca S.A. ....	32
3.7 Beneficiamento das terras-raras .....	33
3.7.1 Flotação de terras-raras .....	35
3.8 Óleos e gorduras vegetais .....	40
<b>4 ARTIGO CIENTÍFICO</b> .....	<b>45</b>
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>72</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>73</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>74</b>

## **ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO**

O presente trabalho foi escrito em capítulos, para a melhor organização de seu conteúdo. No Capítulo 1, é realizada uma introdução ao assunto, com a contextualização do tema investigado e apresentação da relevância, motivações e originalidade do estudo. O Capítulo 2 apresenta os objetivos gerais e específicos da pesquisa. No Capítulo 3, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre as terras-raras no contexto mundial, os estudos de flotação já realizados para a concentração desse recurso, assim como uma breve apresentação dos óleos vegetais e seu potencial como matérias-primas na síntese de reagentes coletores. O Capítulo 4 é composto pelo manuscrito submetido à revista *Journal of Rare Earths*, na íntegra. Considerações finais e sugestões para trabalhos futuros são apresentados nos Capítulos 5 e 6, respectivamente.

## 1 INTRODUÇÃO

Os elementos de terras-raras (ETR) correspondem a um total de 15 elementos químicos denominados lantanídeos, somados ao ítrio (Y) e ao escândio (Sc), que apresentam propriedades químicas semelhantes. Os elementos de terras-raras são relativamente abundantes na crosta terrestre, em concentrações médias superiores às de metais como prata, ouro e platina. As jazidas de terras-raras (TR), contudo, são pouco comuns quando comparadas às de outros bens minerais, o que é responsável pela denominação terras-raras. Essas jazidas estão associadas, predominantemente, a três minerais-minério principais: bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F), monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) e xenotima (YPO<sub>4</sub>), cuja produção se concentra, sobretudo, no território chinês.

A crescente demanda pelos ETR é explicada por suas aplicações indispensáveis em indústrias de alta tecnologia, fato que se tornou destaque nos últimos anos ao redor de todo o mundo. Devido às cotas de produção e exportação introduzidas pela China em 2009, diversos países iniciaram pesquisas, avaliações, parcerias e análises de novos projetos visando a redução da dependência em relação ao fornecimento chinês. O Brasil tem adotado uma série de políticas públicas para apoiar o desenvolvimento do setor de terras-raras com o financiamento de novos projetos, que podem tornar o país um importante exportador, além de possibilitar o desenvolvimento de tecnologias ao longo de toda cadeia produtiva nacional.

Os principais processos de concentração empregados no beneficiamento de terras-raras incluem separação gravítica, magnética, eletrostática e flotação. Contudo, métodos de separação puramente físicos (gravítico, magnético e eletrostático) não apresentam grande eficácia, visto que a liberação dos minerais de terras-raras se dá, comumente, em granulometria fina. Assim, a flotação se destaca na concentração desses minerais.

As principais dificuldades na flotação de minérios de TR está no fato de que os minerais-minério bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F), monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) e xenotima (YPO<sub>4</sub>) são encontrados em associação com mineralogias complexas, que exigem o uso de coletores de elevada seletividade. Dentre os principais minerais-minério

de TR, um número significativamente reduzido de publicações é encontrado sobre a flotação e uso de coletores para recuperação de xenotima.

A flotação dos minerais de TR é geralmente conduzida com coletores das classes dos ácidos graxos e hidroxamatos. Porém, devido à maior disponibilidade e menores custos, os ácidos graxos são os coletores mais utilizados. A separação entre os minerais-minério com ácidos graxos é teoricamente possível, utilizando-se diferentes condições de pH. A mais comum fonte desses reagentes é o tall oil, um subproduto da indústria do papel. Esse óleo apresenta uma grande predominância de ácidos oleico e linoleico.

Dentre os ácidos graxos, a literatura apresenta a utilização predominante de ácidos oleicos como coletores na flotação dos minerais de terras-raras. Contudo, ainda não foram investigados óleos que possuam ácidos variados, com proporções, tamanhos de cadeias e graus de insaturação distintos. Os efeitos da sinergia entre diferentes ácidos graxos na flotação dos TR também não foram analisados, sendo essa abordagem indicada como uma linha de pesquisa promissora.

Abundantes na região Amazônica, onde existem cerca de 150 espécies de palmeiras, as sementes são uma das principais fontes de óleos e gorduras vegetais. Esses óleos são compostos por ácidos graxos com tamanho de cadeia, grau de insaturação e proporções variadas, além de serem menos agressivos ao meio ambiente e poderem ser obtidos a partir de rejeitos das indústrias alimentícias, de cosméticos e de celulose. O uso desses óleos na flotação já foi investigado, mostrando eficiência na concentração de fosfatos, minerais levemente solúveis e minerais não sulfetados.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Visando o aproveitamento de recursos abundantes no território nacional e abordando novos aspectos sobre coletores usados na flotação de terras-raras, o presente trabalho tem como foco estudar a síntese de um novo coletor, a partir do óleo de pracaxi, e sua aplicação na flotação seletiva entre o mineral-minério xenotima ( $YPO_4$ ) e os principais minerais de ganga presentes no depósito granítico de Pitinga: quartzo, albita e microclina.


### **2.2 Objetivos específicos**

- Caracterizar as amostras de óleo de pracaxi e de minerais;
- Sintetizar e caracterizar amostras do coletor: sais de ácidos graxos, obtidos a partir da saponificação do óleo de pracaxi;
- Avaliar o desempenho do coletor na flotação de amostras de xenotima, albita, microclina e quartzo;
- Investigar as propriedades e composição das superfícies minerais nas condições ótimas de separação via flotação;
- Investigar a adsorção do coletor e as implicações nas propriedades de superfície e separação entre xenotima e minerais de ganga.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 O que são terras-raras?

As terras-raras (TR) ou elementos de terras-raras (ETR) consistem em um conjunto de 15 elementos químicos cujos números atômicos variam de 57, lantânio (La), a 71, lutécio (Lu), somados ao ítrio (Y) e ao escândio (Sc), números atômicos 39 e 21, devido às propriedades físico-químicas e características de ocorrência semelhantes, indicados na Figura 3.1 (LOUREIRO; SANTOS, 2013).

 Sociedade Brasileira de Química

## TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS

Número atômico — Símbolo — Nome

Peso atômico padrão\*\*

\* Peso atômico convencional, se com asterisco (mais detalhes: www.iupac.org)

† Inexistente, pois o elemento [e.g. Ra e Cf] carece de isótopos com uma distribuição isotópica característica em amostras terrestres naturais

Zn - sólido   Hg - líquido   Ne - gás   Cf - sintético

1 1,008 <b>H</b> HIDROGÊNIO																	18 4,003 <b>He</b> HÉLIO
3 6,94 <b>Li</b> LÍTIO	4 9,012 <b>Be</b> BERÍLIO											5 10,81 <b>B</b> BORO	6 12,011 <b>C</b> CARBONO	7 14,007 <b>N</b> NITROGÊNIO	8 15,999 <b>O</b> OXIGÊNIO	9 18,998 <b>F</b> FLUÓR	10 20,180 <b>Ne</b> NEÔNIO
11 22,99 <b>Na</b> SÓDIO	12 24,305 <b>Mg</b> MAGNÉSIO											13 26,982 <b>Al</b> ALUMÍNIO	14 28,086 <b>Si</b> SILÍCIO	15 30,974 <b>P</b> FÓSFORO	16 32,06 <b>S</b> ENXOFRE	17 35,45 <b>Cl</b> CLORO	18 39,95 <b>Ar</b> ARGÔNIO
19 39,098 <b>K</b> POTÁSSIO	20 40,078 <b>Ca</b> CÁLCIO	21 44,956 <b>Sc</b> ESCÂNDIO	22 47,88 <b>Ti</b> TITÂNIO	23 50,942 <b>V</b> VANÁDIO	24 51,996 <b>Cr</b> CRÔMIO	25 54,938 <b>Mn</b> MANGANÊS	26 55,845 <b>Fe</b> FERRO	27 58,933 <b>Co</b> COBALTO	28 58,933 <b>Ni</b> NÍQUEL	29 63,546 <b>Cu</b> COBRE	30 65,38 <b>Zn</b> ZINCO	31 69,723 <b>Ga</b> GÁLIO	32 72,630 <b>Ge</b> GERMÂNIO	33 74,922 <b>As</b> ARSÊNIO	34 78,971 <b>Se</b> SELENIO	35 79,904 <b>Br</b> BROMO	36 83,798 <b>Kr</b> KRIPTOGÊNIO
37 85,468 <b>Rb</b> RUBÍDIO	38 87,62 <b>Sr</b> ESTRÔNCIO	39 88,906 <b>Y</b> ÍTRIO	40 91,224 <b>Zr</b> ZIRCONÍO	41 92,906 <b>Nb</b> NÍOBIO	42 95,906 <b>Mo</b> MOLIBDÊNIO	43 95,906 <b>Tc</b> TECNÉCIO	44 101,072 <b>Ru</b> RUTÊNIO	45 101,072 <b>Rh</b> RÓDIO	46 106,42 <b>Pd</b> PALÁDIO	47 107,87 <b>Ag</b> PRATA	48 112,41 <b>Cd</b> CÁDMIO	49 112,41 <b>In</b> ÍNDIO	50 114,82 <b>Sn</b> ESTANHO	51 118,71 <b>Sb</b> ANTIMÔNIO	52 127,60 <b>Te</b> TELÚRIO	53 126,90 <b>I</b> ÍODIO	54 131,29 <b>Xe</b> XENÔNIO
55 132,91 <b>Cs</b> CÉSIO	56 137,33 <b>Ba</b> BÁRIO	57 138,91 <b>La</b> LANTÂNIO	72 178,49 <b>Hf</b> HÁFNIO	73 180,95 <b>Ta</b> TÂNTALO	74 183,84 <b>W</b> TUNGSTÊNIO	75 186,21 <b>Re</b> RÊNIO	76 186,21 <b>Os</b> ÓSMIO	77 190,23 <b>Ir</b> IRÍDIO	78 195,08 <b>Pt</b> PLATINA	79 196,97 <b>Au</b> OURO	80 200,59 <b>Hg</b> MERCÚRIO	81 204,38 <b>Tl</b> TÁLIO	82 207,2 <b>Pb</b> CHUMBO	83 208,98 <b>Bi</b> BISMUTO	84 208,98 <b>Po</b> PÓLONIO	85 209 <b>At</b> ASTATO	86 210 <b>Rn</b> RADÔNIO
87 223,02 <b>Fr</b> FRÂNCIO	88 226,02 <b>Ra</b> RÁDIO	89-103 ACTÍNÍDIOS	104 260,11 <b>Rf</b> RUFENÓRIO	105 261,10 <b>Db</b> DUBNIO	106 263,10 <b>Sg</b> SEABÓRGIO	107 263,10 <b>Bh</b> BÓHRIO	108 263,10 <b>Hs</b> HÁSSIO	109 263,10 <b>Mt</b> MEITNÉRIO	110 263,10 <b>Ds</b> DARMSTÁDTE	111 263,10 <b>Rg</b> ROENTGÊNIO	112 263,10 <b>Cn</b> COPERNÍCIO	113 263,10 <b>Nh</b> NIHÔNIO	114 263,10 <b>Fl</b> FLERÓVIO	115 263,10 <b>Mc</b> MOSCÓVIO	116 263,10 <b>Lv</b> LIVERMÓRIO	117 263,10 <b>Ts</b> TENNESSO	118 263,10 <b>Og</b> OGANESSÔNIO

Atenção: para saber como obter uma tabela periódica com muitas outras informações adicionais, acesse [www.sbq.org.br/divulgacao](http://www.sbq.org.br/divulgacao)

57 138,91 <b>La</b> LANTÂNIO	58 140,12 <b>Ce</b> CÉRIO	59 140,91 <b>Pr</b> PRASEODÍMIO	60 144,24 <b>Nd</b> NÉODÍMIO	61 150,36 <b>Pm</b> PRIMÓDIO	62 151,96 <b>Sm</b> SAMÁRIO	63 157,25 <b>Eu</b> EUROPIO	64 158,93 <b>Gd</b> GADOLÍNIO	65 162,50 <b>Tb</b> TÉRBIO	66 164,93 <b>Dy</b> DISPRÓDIO	67 167,26 <b>Ho</b> HÓLMIO	68 168,93 <b>Er</b> ÉRBITO	69 173,05 <b>Tm</b> TÚLIO	70 174,97 <b>Yb</b> ÍTERBITO	71 175,05 <b>Lu</b> LUTÉCIO
89 226,02 <b>Ac</b> ACTÍNIO	90 230,04 <b>Th</b> TÓRIO	91 231,04 <b>Pa</b> PROTÁCTÍNIO	92 238,03 <b>U</b> URÂNIO	93 238,03 <b>Np</b> NEPTÚNIO	94 239,05 <b>Pu</b> PLUTÓNIO	95 239,05 <b>Am</b> AMÉRCIO	96 239,05 <b>Cm</b> CÚRIO	97 239,05 <b>Bk</b> BERKÉLIO	98 239,05 <b>Cf</b> CALIFÓRNIO	99 239,05 <b>Es</b> EINSTEÍNIO	100 239,05 <b>Fm</b> FERMÍO	101 239,05 <b>Md</b> MENDELÉVIO	102 239,05 <b>No</b> NOBÉLIO	103 239,05 <b>Lr</b> LAWRÊNÇIO

www.sbq.org.br      copyright © 2019 SBO      fone: (11) 5032-2299

Figura 3.1 - Tabela periódica (GOONAN, 2011).

Os ETR são classificados normalmente em dois grupos, tendo como base seu peso atômico (GOONAN, 2011):

- Leves (ETRL): elementos de número atômico entre 57 e 64;
- Pesados (ETRP): elementos de número atômico entre 65 a 71, fugindo a regra apenas o ítrio (número atômico 39).

Os ETRP apresentam maior valor econômico que os ETRL, uma vez que são mais escassos (ZEPT, 2013a). Para efeito de comparação, os metais de ETR leves e pesados mais caros são, respectivamente, o praseodímio (58,0 US\$/kg) e o escândio (236,0 US\$/kg) (PRICE, 2021).

Devido às propriedades semelhantes dos elementos de terras-raras, sua separação torna-se difícil e, às vezes, onerosa. Porém, quando separados, suas propriedades físicas os tornam matérias-primas de elevado valor e, em muitos casos, os mais específicos elementos para aplicações de alta tecnologia (LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

Os ETR são considerados estratégicos, o “ouro do século 21”, por apresentarem características eletrônicas, ópticas, magnéticas e catalíticas associadas à leveza, resistência e eficiência energética (FEDERAL, 4). Esses elementos possuem alto brilho e elevada condutividade elétrica. Sua cor é tipicamente prata, podendo adquirir um tom esverdeado quando sofrem oxidação. Quimicamente, são fortes agentes redutores e apresentam elevado ponto de fusão. Os ETR reagem com outros elementos metálicos e não metálicos gerando uma ampla gama de compostos com comportamento químico específicos (ZEPT, 2013a).

Mesmo chamados de raros, os elementos estão mais presentes no subsolo do planeta que metais como prata, ouro e platina (FEDERAL, 4). A ocorrência de depósitos com minérios passíveis de exploração econômica são, contudo, menos comuns do que para a grande maioria dos demais bens minerais(LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

A grande maioria dos recursos de terras-raras estão associados a três minerais: bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F) e monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>), para as terras-raras leves, e xenotima (YPO<sub>4</sub>), para as terras-raras pesadas (LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

Devido a sua abundância e teor, o mais importante mineral de terras-raras é a monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>), de fórmula geral ABO<sub>4</sub>, sendo A = Bi, Ca, Ce, La, Nd, Th, e U; B = As<sup>5+</sup>, P<sup>5+</sup> ou Si<sup>4+</sup>, podendo ser encontrada em 4 variedades (LOUREIRO; SANTOS, 2013):

- Monazita - (Ce) (Ce, La, Nd, Th) (P,Si) PO<sub>4</sub>;
- Monazita – (La) (La, Ce, Nd) PO<sub>4</sub>;
- Monazita - (Nd) (Nd, La, Ce) PO<sub>4</sub>;
- Monazita - (Pr) (Pr, Nd, Ce, La) PO<sub>4</sub>.

A monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) é um mineral da classe dos fosfatos encontrado em todo o mundo em depósitos de placer e areias de praia e são tipicamente concentradas através de etapas iniciais de separação gravítica, visto seu alto peso específico (superior a 5, enquanto os minerais típicos de ganga possuem gravidade inferior a 3,5) (JORDENS, A.; CHENG, P. Y.; WATERS, K. E., 2013).

A bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F) é um mineral da classe dos fluorcarbonatos com aproximadamente 70% de óxido de terras-raras, que são principalmente Ce, La, Pr e Nd (GRUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005). Nos últimos 50 anos, a bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F) substituiu a monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) como principal fonte de elementos de terras-raras (OZBAYOGLU; UMIT, 2000). Isso se deveu principalmente à descoberta e desenvolvimento de dois dos maiores depósitos de ETR do mundo, a mina de Bayan Obo, na China, e a mina de Mountain Pass, nos Estados Unidos (GRUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005) .

A xenotima é um fosfato de ítrio, YPO<sub>4</sub>, constituído de aproximadamente 67% de Ce, La, Pr, Nd, sendo encontrada, normalmente, ao lado da monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) em concentrações de 0,5 a 5,0% de monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) (GRUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005). No depósito de Pitinga, a xenotima (YPO<sub>4</sub>) é encontrada como subproduto da produção de cassiterita (SnO<sub>2</sub>) (LIMA, 2012). A xenotima (YPO<sub>4</sub>) possui grande importância, apesar de sua raridade, uma vez que se trata de uma das principais fontes de terras-raras pesadas (JORDENS, A.; CHENG, P. Y.; WATERS, K. E., 2013).

### 3.2 Geologia dos elementos de terras-raras

As terras-raras ocorrem numa vasta gama de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, e em diferentes classes minerais: haloides, carbonatos, óxidos e fosfatos, mas nunca sob a forma metálica. Estes minerais, como indicado na Tabela 3.1, estão em associação com complexos intrusivos alcalinos ou peralcalinos (granitos, sienitos, carbonatitos, pegmatitos) e por vezes, associadas a óxidos de ferro, em placers ou paleoplacers de monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) (de praia e fluviais), em mineralizações polimetálicas (U, Th, Nb, Zr, Sn) e em skarns (LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

Até então, são conhecidos cerca de 200 minerais (carbonatos, fosfatos, silicatos, óxidos, haloides) contendo elementos de terras-raras. Os ETRL tendem a se concentrar em carbonatos e fosfato, enquanto os ETRP são abundantes associados a óxidos e parte dos fosfatos (KANAZAWA; KAMITANI, 2006).

As reservas mundiais de terras-raras estão contidas principalmente nos minerais bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F) e monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>). A monazita tem como fonte primária mais comum granitos pegmatíticos. A bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F), ocorre no contato ou em zonas de alteração de rochas alcalinas. A xenotima (YPO<sub>4</sub>) é um mineral acessório tanto em rochas ácidas como alcalinas, principalmente em pegmatitos (LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

Os depósitos de bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F) da China e dos EUA constituem a maior reserva mundial de recursos econômicos de terras-raras. A segunda reserva mais importante está nos depósitos de monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) da Austrália, Brasil, China, Índia, Malásia, África do Sul, Sri Lanka, Tailândia e USA (INTERIOR; SURVEY, 2019).

**Tabela 3.1** - Tipos de depósitos de terras-raras / número de ocorrências documentadas, características e principais exemplos. Fonte: (LAPIDO-LOUREIRO, 2013), modificado.

Tipos/ Nº de ocorrências	Características	Reservas/ Teores ETR	Exemplos principais
<b>Depósitos primários</b>			
Associados a carbonatitos/ (107)	Coplexos alcalinos/ zonas de falha	Dezenas de milhares a milhões de toneladas/ 0,1-10%	Mountain Pass (EUA), Bayan Obo (China), Catalão (GO), Araxá (MG), Kangankunde (Malawi)
Associados a carbonatitos em minérios de P, Ti, Nb/ (4)	Complexos alcalinos/ zonas de falha	Dezenas a centenas de milhares de toneladas/ 0,5/10%	Tapira (MG), Araxá (MG), Catalão (GO), Maicuru (AM).
Associados a rochas alcalinas/ (122)	Rochas ricas de minérias alcalinos e enriquecidos em HFSE	Dezenas a mais de 1000 Milhões de tonaladas/ <5%	Ilimaussak (Groenlândia), Khibiny e Lovozero (Rússia), Thor Lake (Canadá), Weishn (China), Brockman (Aust), Pajarito (EUA)
Fe-TR-CU-Au/ (4)	Depósito de Cu-Au ricos de óxidos de Fe	Olympic Dam: 2000 Milhões de toneladas/ 0,395%	Olympic Dam (Austrália), Pea Ridge (USA)
Minérios de Zr, Nb-Ta, Sn e respectivos eluviões de aluviões em graitos alcalinos (?)	Granitos mineralizados em zirçã, niobo-tantalitas, cassiterita e xenotímio	-	Pitinga (AM) e outros depósitos de cassiterita do norte do Brasil
Hidrotermais / (63)	Veios poliminerálicos de quartzo, fluorita e pegmatitos	Comum <1 milhão de toneladas, raramente até 50 milhões de toneladas/ 0,5-4% (raramente até 12%)	Karonje (Burundi), Nzbocmspruit e Steenkzampskratzl (África do Sul)
Placers Marinheiros/ (264)	Acumulações de minérias pesados em areias de praia e cordões litorais	Reservas muito variáveis, de dezenas até 1-3 centenas de milhões de toneladas/ <1% de monazita	Enezba Jzngarup, Carpel, WTM 150 (Austrália), Green Cove Springs (EUA)
Placers Aluvionares/ (76)	Acumulações de minérias pesados em canais fluviais	Dezenas até <200 milhões de toneladas <0,1% de monazita	Ferak (Malásia), Chavara (índia), Carolina monazzite belt e Horse Creek (EUA)
Paleoplacers/ (13)	Antigos placers consolidados	Dezenas de milhões de toneladas até 100 milhões de toneladas / <0,1%	Elliot Lake (Canadá), Bald Mountains (USA)

Um dos maiores problemas que envolvendo o processamento das terras-raras está na sua constante associação a elementos radioativos, como tório e urânio, que, além de competirem pela atenção do minerador, ainda trazem encargos adicionais e regras especiais de manuseio, depósito e licenciamento ambiental (FILHO; SERRA, 2014). Os Estados Unidos, por exemplo, abandonaram a exploração da monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) por conta dos elementos radioativos e, hoje, tem foco na exploração de bastnaesita na mina de Mountan Pass, EUA (FEDERAL, 4).

### 3.3 Principais aplicações das terras-raras

Devido à elevação do grau de industrialização e do crescimento populacional, a procura por diferentes fontes energia apresenta contínuo a aumento. Por outro lado, procura-se diminuir a dependência por combustíveis fósseis que, além de grandes poluidores, são recursos limitados (IRENA, 2017). A busca por energias renováveis, como a eólica e a solar, e tecnologias mais eficientes deu às terras-raras um papel de destaque (MARINHO; ESPINOSA; SILVA). Devido às características eletrônicas, magnéticas, ópticas e catalíticas, os ETR melhoram o desempenho de materiais para diferentes aplicações (FEDERAL, 4). Os ETR são cada vez mais empregados nas indústrias ligadas à energia, ímãs permanentes, carros híbridos, turbinas eólicas, células foto voltaicas, fósforos, eletrônica fina, trens de alta velocidade, telecomunicações, fabricação de vidros, cerâmicas, craqueamento do petróleo, entre outros (LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

Os motores elétricos das turbinas eólicas, em ampla expansão em todo o mundo como fonte de “energia verde”, e também no Brasil, necessitam de grandes quantidades de terras-raras, especialmente do elemento neodímio (Nd). O mesmo se pode dizer de outras “indústrias verdes” em grande desenvolvimento como a dos carros híbridos elétricos, das quais são exemplos o ‘Toyota Prius’ e o ‘Ford Focus’. Além dessas aplicações, as terras-raras são indispensáveis na produção dos supercondutores (ítrio - Y), de refrigeradores magnéticos (gadolínio - Gd) e de componentes essenciais à produção de termoeletricidade (cério (Ce) ou térbio (Tb) (LAPIDO-LOUREIRO, 2013). A Tabela 3.2 e a Figura 3.2 ilustram algumas das principais aplicações dos ETR.

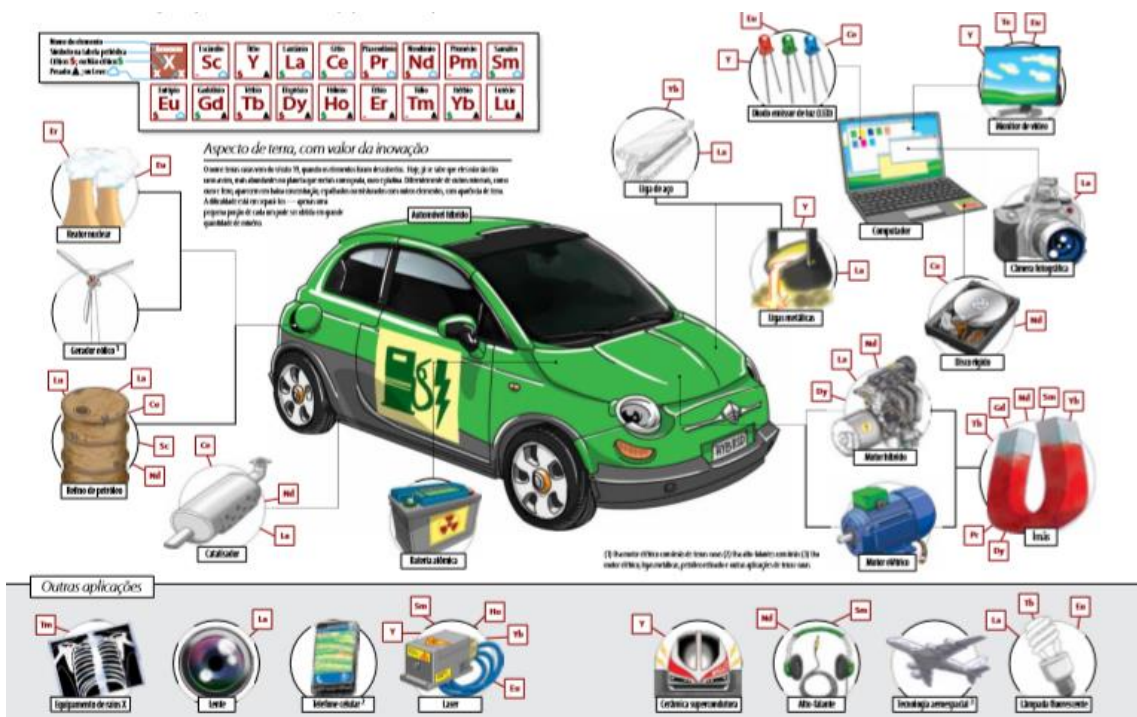
**Tabela 3.2** - Aplicações dos elementos de terras-raras, por ordem alfabética, Y e Sc. Fonte: (LAPIDO-LOUREIRO, 2013), modificado.

<b>Elementos</b>	<b>Aplicações</b>
Cério (Ce)	Catálise (automóveis e refino de petróleo), cerâmicas, vidros, fósforos, pós para polimento
Disprósio (Dy)	Cerâmicas, fósforos e aplicações nucleares.
Érbio (Er)	Cerâmica, coloração de vidros, fibras óticas, lasers e aplicações nucleares.
Európio (Eu)	Fósforos.
Gadolínio (Gd)	Cerâmicas, vidros, detecção ótica e magnética, visualização de imagens em medicina.
Hólmio (Ho)	Cerâmicas, lasers e aplicações nucleares.
Lantânio (La)	Catálise automotiva

O grande destaque que as terras-raras apresentam na indústria de alta tecnologia deve-se, em parte, à sua estrutura eletrônica exclusiva e às propriedades exclusivas dos orbitais de elétrons 4f. Portanto, as aplicações são bastante únicas, tornando difícil encontrar outros elementos para substituir os ETR, mesmo entre os lantanídeos. Alguns dos exemplos de aplicação são: a cor vermelha na tela de uma televisão devido a presença de európio (Eu), o conversor catalítico automotivo de cério (Ce) e os ímãs permanentes de samário (Sm) (LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

Como assinalou Stéphane Pambrun, as terras-raras são, no século XXI, o que o petróleo foi no século XX e o carvão no século XIX: o motor de uma nova revolução industrial. Devido à sua importância nos Estados Unidos, as terras-raras são atualmente consideradas um tema de relevância socioeconômica e de segurança nacional. O Congresso norte-americano pleiteia a criação de um organismo de controle internacional para as terras-raras, como é a OPEP no caso do petróleo (LAPIDO-LOUREIRO, 2013).





**Figura 3.2** - Exemplos de aplicações das terras-raras (FEDERAL, 4).

Atualmente, existe um esforço para se encontrar substitutos para as terras-raras em diferentes aplicações, mas essa é uma tarefa difícil. Retroceder na evolução tecnologia ocasionada pelas TR é algo imaginável? Pode-se sempre voltar utilizar os elementos que as terras-raras substituíram. Mas o usuário aceitaria o desempenho inferior? Laptops 50% maiores e mais pesados? Motores elétricos mais pesados, volumosos e com menor eficiência (GSCHNEIDNER, 2018)?

### 3.4 O mercado de terras-raras

Em 1970, a China possuía grande destaque no mercado mundial e representava 75% das reservas de terras-raras conhecidas. No entanto, nos 30 anos subsequentes, mesmo com o aumento das reservas chinesas conhecidas em 290%, seu potencial no mercado mundial caiu 30%, visto a descoberta de novos depósitos em todo o mundo (GSCHNEIDNER JR, 2011).

Rica de recursos de grande valor (com elementos pesados como Y e Nd) e com um plano de visão do futuro, lançado em 1985, a China estabeleceu um programa tecnológico abrangente que lhe permitiu atingir, progressivamente, grande desenvolvimento. Exportando a preços muito baixos, resultantes de mão de obra barata e por possuírem reduzida preocupação ambiental, a China eliminou a concorrência ocidental a partir dos anos de 1990. Assim, o país obteve um monopólio que representou 97% do fornecimento de terras-raras mundial em 2009-2010, sob a forma de matérias-primas, produtos e componentes de materiais de alta tecnologia (LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

A partir do final dos anos 80, visto a crescente demanda e a possibilidade de déficit de terras-raras para consumo interno, os chineses passaram a controlar o mercado (FEDERAL, 4), iniciando um desequilíbrio entre a oferta e a demanda mundial (LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

Somado a isso, em 2009 a China introduziu cotas de produção e cotas e impostos de exportação, passou a aplicar legislações ambientais mais rígida e a não conceder novas licenças de mineração de terras-raras (GSCHNEIDNER, 2018). Desta forma, o país limitou o acesso de outras nações às terras-raras, favorecendo a indústria interna.

Diante desse cenário, países de todo o mundo iniciaram uma corrida pela busca de novas jazidas e minas antes paralisadas foram reativadas. Bons exemplos ocorreram nos Estados Unidos e na Austrália, nos quais a mina de Mountain Pass (EUA) e jazida de Mount Weld (AU) voltaram ao foco da indústria mineral (LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

A evolução da produção de terras-raras pode ser apresentada cronologicamente pelos seguintes eventos, segundo (LOUREIRO; SANTOS, 2013):

- 1883 – Primeira aplicação das terras-raras em iluminação a gás. Os seus óxidos associados ao de zircônio eram utilizados nas camisas dos lampiões;
- 1885 – Início da produção em larga escala, tendo como matéria-prima as areias monazíticas do litoral brasileiro;

- 1887 – Início da extração de monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) nos placers fluviais, na Carolina do Norte, EUA.
- 1915 – Brasil e Índia começam a alternar essa posição de maior produtor mundial;
- 1952 – A África do Sul torna-se o maior produtor mundial de terras-raras;
- 1960 – Os EUA assumem a liderança da produção mundial com a exploração de um outro mineral: a bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F) proveniente de Mountain Pass – Califórnia;
- 1980 – Nos anos 80, a China surge como um gigante, em razão das reservas definidas e pela produção a partir da jazida de Bayan Obo, ampliando significativamente a sua participação no mercado mundial a partir de 1990;
- 2000 – Durante a primeira década do século XXI, a China atinge 97% do comércio mundial de terras-raras, antes do final da década 2000-2010.
- 2009 – Início da introdução de cotas pela China para a produção e exportação de terras-raras, reduzindo a oferta e elevando o preço das commodities de TR. Déficit mundial de terras-raras (GSCHNEIDNER, 2018).
- A partir de 2009, dá-se início à corrida de retomada e início da produção de jazidas e depósitos conhecidos em vários países.

### 3.5 Um histórico da produção de terras-raras no Brasil

A exploração dos ETR no Brasil iniciou-se por volta de 1885, quando o Brasil ocupou a posição de líder mundial com a retirada da monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) das praias de Prado, na Bahia. Até 1896, a retirada era gratuita, uma vez que a areia era levada sob o pretexto de ser usada como lastro dos navios, que não poderiam voltar vazios à Europa ou aos Estados Unidos (ZEPT, 2013b). Os principais destinos da monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) brasileira eram a Áustria e a Alemanha, sendo utilizada na fabricação de uma recente invenção, as camisas para iluminação a gás (Auerlights) (ZEPT, 2013b). Tratava-se da primeira aplicação comercial das TR (FILHO; SERRA, 2014).

Em 1914, o Brasil começou a alternar o posto de líder mundial de produção de monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) com a Índia (OVERSTREET, 1967), mas se manteve

como um dos principais fornecedores, não só de monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) mas também de TR purificadas até meados de 1960, momento de ascensão da produção de Mountain Pass, nos EUA (FILHO; SERRA, 2014).

Nas décadas de 1940 e 1950, por meio da iniciativa privada ORQUIMA S.A., localizada na cidade de São Paulo, o país dominou o processo de extração, separação e obtenção de óxidos de elevada pureza. A empresa processava anualmente grande quantidade de monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) proveniente das praias do Espírito Santo e do Rio de Janeiro. No início da década de 1960, a empresa foi estatizada, passando a se chamar “Administração da Produção de Monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) – APM”. Neste período, os produtos paralelos da produção de TR, tório e principalmente o urânio, passaram a figurar no interesse estratégico governamental (FILHO; SERRA, 2014).

Na década de 1970, a APM passou a ser denominada NUCLEMON (Nuclebrás Monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>)), sendo “obsoletizada” até somente extrair monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) e produzir um concentrado de TR e CeO<sub>2</sub> de baixa pureza. Em 1988, a Nuclebrás passa a ser chamada de INB (Indústrias Nucleares Brasileiras) e a produção de TR foi praticamente desativada em 2002 (FILHO; SERRA, 2014).

A operação da Orquima coincidiu com o início da exploração da bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F), nas minas de Mountain Pass, na Califórnia (EUA), que representaria mais da metade da produção mundial até meados da década de 80, quando a China entrou no mercado (FEDERAL, 4).

Dessa forma, todo o investimento tecnológico e em recursos humanos foi praticamente perdido e, quando as TR começaram a ter maior valor agregado nos anos 70 e 80, especialmente com luminóforos e magnetos, o Brasil já não tinha competitividade no setor (FILHO; SERRA, 2014). Apesar de o Brasil possuir a segunda maior reserva de ETR, sua produção frente ao total produzido no mundo se tornou ínfima (MARINHO; ESPINOSA; SILVA).

Em função da China possuir as maiores reservas e se tornar um grande produtor, o Brasil e os outros países negligenciaram o aspecto estratégico das terras-raras. Em duas décadas, os chineses, praticando preços muito baixos, decretariam o fim de praticamente todas as operações em outros países, suprimindo a crescente demanda por terras-raras e as novas aplicações tecnológicas (FEDERAL, 4).

Após o choque de preços imposto pela China em 2011, o cenário foi de retomada de interesse, do Brasil e do mundo, por jazidas de terras-raras, buscando eliminar a dependência dos chineses (FEDERAL, 4). Porém, todos os países que interromperam sua produção sofreram com a carência de profissionais especializados (de todos os níveis) em toda a cadeia tecnológica das terras-raras (FILHO; SERRA, 2014)

Assim, o governo brasileiro tem articulado pesquisadores e empresas para que o país volte a ocupar um espaço de destaque desde a mineração das terras-raras até a fabricação de produtos de tecnologia de ponta. Conforme apresentado pelo chefe do Departamento de Recursos Minerais do CPRM, a reserva brasileira de terras-raras, se explorada com êxito, possui capacidade para suprir a demanda nacional e mundial (FEDERAL, 4). Em dezembro de 2010, um grupo com especialistas dos Ministérios de Minas e Energia (MME) e de Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) apresentou propostas de ações para que o Brasil pudesse voltar a produzir terras-raras e, também, os produtos de alta tecnologia em que são aplicadas. Desde então, projetos para a exploração de terras-raras, com investimentos de centenas de milhões de reais, estão sendo desenvolvidos pela Mineração Serra Verde (que pertence ao grupo Mining Ventures Brasil), em Minaçu (GO), pela multinacional MbAC Fertilizantes e pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), ambas em Araxá (MG) (FEDERAL, 4).

Em abril de 2013, o governo brasileiro passou a buscar a elaboração do Marco Regulatório da Mineração de terras-raras e a implementação do Plano de Mineração Nacional 2030 (FEDERAL, 4). Nesse documento, as terras-raras foram incluídas no seletivo grupo de minerais estratégicos, ao lado de potássio e fósforo, com a justificativa de serem “portadoras de futuro”, junto com lítio, titânio e cobalto (SECRETARIA DE

GEOLOGIA, 2011). Além disso, o Plano de Mineração Nacional 2030 aborda projetos de levantamento geológico em paralelo ao apoio à pesquisa mineral, a abertura de minas e o estudo da cadeia produtiva (FILHO; SERRA, 2014).

Em 2013 também foi realizado um estudo sobre o uso e aplicação das terras-raras no Brasil. Apesar de o quadro atual ser pouco animador, os estudos apresentados demonstram que, pela variedade de depósitos minerais, o Brasil apresenta boas perspectivas para mineração de terras-raras e demanda externa para que se justifique a produção e exportação do minério (CGEE, 2013).

Nesse sentido, ainda naquele ano, várias reuniões na comissão de Ciência e Tecnologia do Senado apontaram para a importância de uma cadeia produtiva contemplando as TR, inclusive como elementos estratégicos. Diante da falta de tecnologia brasileira no setor, busca-se estímulos à mineração e ao estabelecimento de parcerias e consórcios para a fabricação de produtos contendo TR (ROCIO; DA SILVA ; DE CARVALHO ; CARDOSO, 2012).

### 3.6 Depósitos brasileiros de terras-raras

O Brasil é reconhecido por seu grande potencial de exploração de terras-raras, já sendo detentor de grandes reservas com teores elevados em diferentes ambientes minerais conforme apresentado na Figura 3.3 (LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

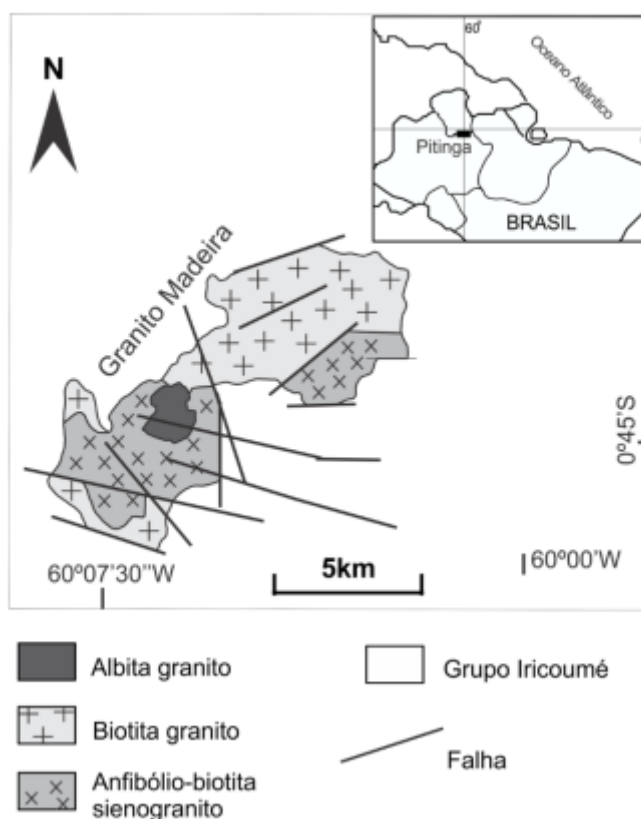


Figura 3.3 – Localização dos principais depósitos de terras-raras no Brasil (FEDERAL, 4).

Conforme apresentado no Plano de Mineração Nacional 2030, o Brasil apresenta reservas de terras-raras com altos teores nas regiões de Catalão I (GO) e Araxá (MG) e elevado potencial em várias regiões, associadas a outros minérios, escórias e rejeitos. Em relação às terras-raras pesadas, presente na mina de Pitinga (Mineração Taboca S.A., AM), estudos ainda são realizados para recuperação dos ETR como subproduto do minérios de Sn (cassiterita), de Zr (zircão), de Nb-Ta (nióbiotantalita) (SECRETARIA DE GEOLOGIA, 2011).

### 3.6.1 Mina de Pitinga – Mineração Taboca S.A.

Fundada em 1969, a Mineração Taboca S.A. detêm o direito de exploração da Mina de Pitinga, situada em Presidente Figueiredo, no estado do Amazonas (RESENDE, 2013). A mina situa-se no Cráton Amazônico, na porção norte da Plataforma Sul-Americana, mais precisamente no granito Madeira (Figura 3.4).



**Figura 3.4** - Mapa de localização e mapa geológico do granito Madeira (LAUREIRO, 1994).

O granito Madeira tem uma superfície de aproximadamente 60km<sup>2</sup> e possui importantes mineralizações em Sn (cassiterita), nióbio (Nb), tântalo (Ta) (pirocloro e columbita) e criolita (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>), além de elevadas concentrações de zircônio (Zr), ETR, ítrio (Y), lítio (Li) e urânio (U), com potencial econômico (LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

Ensaio de concentração em escala piloto, efetuados pela Mineração Taboca, mostraram a possibilidade de se obter concentrados de xenotima (YPO<sub>4</sub>), com um teor de 20% de ítrio, como subproduto da produção de cassiterita. Além de xenotima (YPO<sub>4</sub>),



outros minerais também podem ser obtidos como subprodutos: zircão (40% Zr), niobatotalatos (40% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 4% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e um misto contendo 90% de xenotima (YPO<sub>4</sub>) e 10% de zircão (LIMA, 2012).

As Tabelas 3.3 e 3.4 apresentam, respectivamente, a composição química do concentrado de xenotima (YPO<sub>4</sub>) obtido da mina de Pitinga e sua composição de elementos de terras-raras leves e pesadas.

**Tabela 3.3** – Composição química do concentrado de xenotima (YPO<sub>4</sub>) da mina de Pitinga. Fonte: (BARBOSA, J. P., 2001), modificado.

Constituintes	Teor (% peso)
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,6
ZrO <sub>2</sub>	6,2
SiO <sub>2</sub>	3,7
ThO <sub>2</sub>	0,59
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,07
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +SnO <sub>2</sub>	0,24

**Tabela 3.4** – Composição de elementos de terras-raras leves e pesadas da xenotima da mina de Pitinga. Fonte: (BARBOSA, J., 2001), modificado.

ETRL	Teor (%)	ETRP	Teor (%)
La	-	TB	1,41
Ce	0,07	Dy	10,64
Pr	0,01	Ho	3,27
Nd	0,04	Er	14,27
Pm	-	Tm	2,98
Sm	0,25	Yb	20,97
Eu	0,04	Lu	2,73
Gd	1,2	Yb	42,13
<b>Total</b>	<b>1,61</b>	<b>Total</b>	<b>98,4</b>

### 3.7 Beneficiamento das terras-raras

A necessidade de efetuar tratamentos químicos complexos, somada à sua escassez, fazem com que certos elementos de terras-raras com alto grau de pureza atinjam elevados

preços, da ordem de milhares de dólares por quilograma (ANDERSON; R. TAYLOR; G. ANDERSON).

Os principais processos de separação empregados no beneficiamento de minerais de terras-raras incluem separação por gravidade, separação magnética, separação eletrostática e a flotação (JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E., 2013).

Minerais de terras-raras são bons candidatos à separação por gravidade devido a sua alta densidade específicas e por normalmente estarem associados aos minerais de ganga (principalmente silicatos) de menor densidade (FERRON, 1991).

A separação magnética é utilizada para eliminar minerais fortemente magnéticos, como magnetita, antes das etapas de separação mais seletivas. Esse método é utilizado, também, para separar a monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) paramagnética dos minerais de ganga não magnética, como zircão e rutilo (FERRON, 1991), e para eliminar minerais de ganga contendo Fe antes da etapa de flotação no beneficiamento da bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F) (CHI, 2001).

A separação eletrostática é uma técnica de beneficiamento que explora as diferenças de condutividade entre diferentes minerais. Infelizmente, essas técnicas (separadores tipo tambor, correia, platina dentre outras) requerem que o minério esteja completamente seco. Como o custo de energia associado à secagem completa de minério é muito elevado, esse processo não é aplicado em processos de grande escala (JORDENS, A.; CHENG, P. Y.; WATERS, K. E., 2013).

A flotação, diferentemente dos métodos físicos, é amplamente aplicada ao beneficiamento de minérios de terras-raras por permitir o processamento de partículas finas e por ser adaptável à mineralogia de um determinado depósito (JORDENS, A.; CHENG, P. Y.; WATERS, K. E., 2013). A técnica foi empregada no beneficiamento dos minérios das Mountain Pass e Bayan Obo e é atualmente foco de pesquisas para o beneficiamento de minérios em diversos países (JORDENS, A.; CHENG, P. Y.; WATERS, K. E., 2013).

### 3.7.1 Flotação de terras-raras

Os minerais de terras-raras com maior importância econômica são bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F), monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) e xenotima (YPO<sub>4</sub>), e seus minerais de ganga típicos são óxidos como barita (BaSO<sub>4</sub>), quartzo (SiO<sub>2</sub>), albita (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), calcita (CaCO<sub>3</sub>), dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) dentre outras (ANDERSON; R. TAYLOR; G. ANDERSON). Comumente, os minerais (terras-raras e minerais de ganga) por serem óxidos apresentam semelhanças superficiais, com a presença dos mesmos cátions, o que acarreta em uma separação efetiva extremamente complexa (ANANTHAPADMANABHAN, K; SOMASUNDARAN, P, 1979).

Devido à semelhança superficial, os coletores utilizados na flotação de bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F), monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) e xenotima (YPO<sub>4</sub>) pertencem às mesmas classes (ANANTHAPADMANABHAN, K; SOMASUNDARAN, P, 1979). Como mineral-minério de terras-raras em duas das maiores minas de terras-raras do mundo (Mountain Pass, EUA e Bayan Obo, China), a bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F) tem sido o foco principal das pesquisas de flotação de terras-raras há algum tempo (ANDERSON; R. TAYLOR; G. ANDERSON). Durante esse período, uma variedade de coletores para a flotação de terras-raras têm sido estudados, incluindo: ácidos graxos, hidroxamatos, ácidos dicarboxílicos e ácidos fosfóricos (JORDENS, A.; CHENG, P. Y.; WATERS, K. E., 2013).

Tradicionalmente, os ácidos graxos são os coletores de escolha na flotação dos minerais de terra-raras devido à sua ampla disponibilidade. No entanto, essa classe de coletores não é seletiva para alguns depósitos, exigindo alteração de parâmetros como temperatura e dosagem de depressores (BULATOVIC, 2007).

O oleato de sódio (sal de ácido graxo) é um coletor industrial amplamente utilizado (BULATOVIC, 2007), especialmente para minerais não sulfetados contendo Ca, Ba e Mg, carbonatos não ferrosos, sais solúveis de metais alcalinos e alcalino terrosos (BA; FINCH, 2016) e minerais de terras-raras (JORDENS, A.; CHENG, P. Y.; WATERS, K. E., 2013). Visto que calcita e dolomita são minerais de ganga para

bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F), a flotação utilizando apenas oleato de sódio é ineficiente devido à baixa seletividade do coletor (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2007). Além disso, ambos os minerais (minerais de ganga e terras-raras) apresentam solubilidade moderada em água (ZHANG; MILLER ; DU; WANG, 2013), ocasionando uma interação entre os íons com a superfície dos minerais, afetando seu comportamento de flotação (ZHANG; HONAKER ; GROppo 2014). A interação do oleato de sódio com calcita e outros minerais de ganga tem sido estudada extensivamente. A formação de várias espécies de ácido oleico em solução e sua possível correlação com o desempenho da flotação já foi apresentada em pesquisas prévias (ANANTHAPADMANABHAN, K.; SOMASUNDARAN , P., 1979). Os autores destacaram o possível papel do sabão ácido (HOI<sup>2-</sup>) no aumento da flotação da hematita na faixa de pH alcalino. O estudo também mencionou que o ácido oleico neutro (HOI) poderia adsorver por meio da ligação de hidrogênio com grupos hidroxila de superfície ou por co-adsorção entre as espécies iônicas. Outros estudos relataram resultados semelhantes, nos quais a recuperação máxima do mineral ocorre entre valores de pH 7 e 9 na presença de oleato (R; STENIUS, 1985). Eles atribuíram a alta recuperação à atividade máxima do oleato causada pela presença do complexo de sabão ácido nesta região de pH. A recuperação máxima de minerais de terras-raras na presença de oleato de sódio também foi encontrada nessa faixa de pH (GERDEL; SMITH 1988) mas a interação desses complexos com minerais de TR é pouco discutida de maneira abrangente (ESPIRITU; DA SILVA; LARAC; AZIZI, 2018).

A partir do início dos anos 80, extensos estudos sobre a flotação de minério de bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F) em Mountain Pass (EUA) começaram a ser realizados. Esses estudos se concentraram principalmente no uso de alquil-hidroxamatos como uma alternativa aos coletores de ácidos graxos. Em seu estudos, os autores mostraram que os alquil-hidroxamatos são capazes de aumentar a seletividade da bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F) sobre os minerais de ganga sem a necessidade de se elevar a temperatura, como ocorria como uso de ácidos graxos. Este fato se mostrou benéfico, uma vez que elimina custos envolvidos na flotação, além de se obter concentrados de alto teor (PRADIP; FUERSTENAU, 1991).

Estudos envolvendo a avaliação do potencial zeta, adsorção e microflotação em bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F) e monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) utilizando octil-hidroxiacetato e oleato de sódio como coletores, verificaram que o mecanismo para a adsorção de ácidos graxos e hidroxiacetato na superfície do mineral-minério consiste na quimissorção (ANDERSON; TAYLOR; ANDERSON, 2017). Como alternativa aos hidroxiacetatos comumente empregados, Ren *et al.* realizaram um estudo com amostras de bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F) chinesa empregando um ácido hidroxâmico modificado (MOHA) como coletor (REN; SONG; LOPEZ-VALDIVIESO; LU, 2000). A adsorção de ácidos graxos sobre as superfícies de minerais de terras-raras é postulada como sendo de natureza química, pois ocorre em valores de pH nos quais os potenciais zeta do mineral são negativos (JORDENS, A.; CHENG, P. Y.; WATERS, K. E., 2013).

Estudos foram realizados para se medir o potencial zeta da bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F) na presença de vários coletores (ácido benzo-hidroxâmico, oleato de sódio e éster de ácido fosfórico). O ponto isoelétrico da bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F) foi determinado pelas técnicas eletroforética (PIE = 6,3) e eletroacústica (PIE = 8,1). Esses resultados foram então comparados com resultados envolvendo a microflotação de bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F) e quartzo. Os resultados mostraram que o oleato de sódio e o éster do ácido fosfórico foram menos seletivos para a flotação da bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F) do que o ácido benzo-hidroxâmico (JORDENS, A.; CHENG, P. Y.; WATERS, K. E., 2013).

A diferença dos tipos de depósitos acarretará uma diferenciação dos depressores utilizados no processo de flotação das terras-raras (ANANTHAPADMANABHAN, K; SOMASUNDARAN, P, 1979). Os depressores típicos utilizados incluem silicato de sódio, hexafluorossilicato de sódio, lignossulfonatos e carbonato de sódio (HOUOT; CUIF; MOTTOT; SAMAMA, 1991).

Monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) e xenotima (YPO<sub>4</sub>) são tipicamente encontradas associadas, com a quantidade de xenotima (YPO<sub>4</sub>) sendo aproximadamente 0,5-5,0% da monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) presente. Ambos os minerais podem estar associados à bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F) ou como os principais minerais de terras-raras em areias

minerais pesadas. Quando presente em areias minerais pesadas, a mineralogia do depósito difere bastante do depósito do tipo carbonatítico, onde a bastnaesita ((Ce, La)CO<sub>3</sub>F) é o mineral-minério. Os minerais de ganga em depósitos pesados de areia mineral podem incluir ilmenita, rutilo, zircão e quartzo. Infelizmente, a variabilidade nos minerais de ganga presentes requer o uso de diferentes sistemas de reagentes para obter seletividade. A maioria dos sistemas envolve ácidos graxos ou hidroxamatos como coletores em combinação com um depressor específico para os minerais da ganga. Os depressores típicos incluem ligninasulfonato, metassilicato de sódio, amido, quebracho, amilopectina (PEREIRA, 1997).

Estudos realizados com minério da mina de Pitinga buscaram a separação de xenotima (YPO<sub>4</sub>) do zircão. Os resultados de ensaios de microflotação permitiram concluir que na faixa de pH entre 2 e 3, os minerais em questão, tratados previamente com HCl ou com HNO<sub>3</sub>, apresentavam alguma seletividade na presença de ácido oleico ou de um ácido graxo denominado comercialmente de DP1-6256; no entanto, os teores dos produtos obtidos não foram considerados satisfatórios (LIMA, 2012).

Trabalhos adicionais sobre a depressão de zircão em minérios de monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) foram realizados utilizando silicato de sódio e sulfeto de sódio com hidroxamato e oleato de sódio como coletores. Nesses estudos, os autores realizaram microflotação e flotação em escala de bancada com amostras de um minério monazítico brasileiro. Além dos ácidos graxos e hidroxamatos, os ésteres de ácido fosfórico também foram testados na flotação de monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) e xenotima (YPO<sub>4</sub>). Estudos de flotação em escala de bancada já foram realizados em areias minerais pesadas da Austrália contendo monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) e xenotima (YPO<sub>4</sub>), utilizando ácidos graxos tradicionais e ésteres de ácido fosfórico como coletores. Os resultados da flotação em ambos os estudos demonstraram que a utilização de ácidos graxos como coletores proporciona uma maior recuperação e, em contra partida, a utilização de ésteres de ácido fosfórico ou hidroxamatos possibilitaram maiores seletividades (ANDERSON; TAYLOR; ANDERSON, 2017).

Como alternativa ao uso de ácidos graxos ou hidroxamatos, estudos sobre a flotação da monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) a partir da xenotima (YPO<sub>4</sub>) foram realizados utilizando dodecilsulfonato de sódio e cloreto de dodecilamônio como coletores (CHELGANI; RUDOLPH; LEISTNER; GUTZMER *et al.*, 2015). Os resultados indicam que esses coletores podem separar a monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) da xenotima (YPO<sub>4</sub>), com teor de monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>) aproximando-se de 85% e recuperações de 67%, em ensaios de microflotação. A flotabilidade máxima foi obtida em pH 7. Os autores destacaram a necessidade de trabalhos em escala de bancada para confirmar esses resultados.

A xenotima (YPO<sub>4</sub>) pode ser obtida, como fração não condutora (contendo 95% de xenotima (YPO<sub>4</sub>) e 5% de zircão) em sistemas de concentração eletrostática. Como alternativa a outros métodos de concentração física, Pereira e Peres realizaram ensaios eletrocinéticos e microflotação, em um esforço para separar a xenotima (YPO<sub>4</sub>) do zircão (PEREIRA; PERES, 1997). O coletor utilizado foi um hidroxamato fornecido comercialmente (Flotisor V3579), em conjunto com o uso de lignosulfonato, metassilicato de sódio, amido, quebracho e amilopectina como depressores de zircão. Os resultados indicaram ser possível recuperar aproximadamente 95% da xenotima (YPO<sub>4</sub>) quando o zircão era deprimido como uso de silicato de sódio. (ANDERSON; R. TAYLOR; G. ANDERSON).

Os ácidos graxos foram os coletores escolhidos como a primeira opção na flotação dos minerais de terras-raras, devido ao custo relativamente baixo e à alta disponibilidade. Embora estudos indiquem que os ácidos graxos não apresentem elevada seletividade e requeiram o uso de depressores (ANDERSON; R. TAYLOR; G. ANDERSON), os efeitos positivos das interações e sinergia entre ácidos diferentes presentes em óleos vegetais ainda não foram investigados para a flotação de minerais de terras-raras.

Pesquisas sobre a aplicação dos óleos vegetais amazônicos na flotação indicam a existência de sinergia entre os sais de ácidos graxos obtidos a partir da saponificação dos óleos vegetais e sua eficiência na recuperação de minerais fosfáticos (DA SILVA COSTA, 2012; DE OLIVEIRA, 2017). Nesses estudos, foram utilizados óleos com altos

teores de ácido oleico e, para se obter melhores resultados, ambos os trabalhos sugerem a utilização de óleos contendo maiores concentrações de ácido linoleico. Em estudo com diferentes tipos de coletores amazônicos, a concentração utilizada para se obter grande flotabilidade e seletividade variava entre 2,5mg/L e 5,0mg/L e que para todos os coletores testados, o aumento do pH a partir de 9,5 proporcionou uma melhor recuperação para a calcita, enquanto para a apatita, a melhor recuperação foi obtida em pH 5,5 (DA SILVA COSTA, 2012). A faixa de pH neutro a levemente alcalino também já foi indicada como mais satisfatória para a flotabilidade ótima da calcita e do quartzo (DE OLIVEIRA, 2017).

Estudos realizados com a mistura coletores são relatados na literatura dos estudos sobre as terras-raras demonstrando grande êxito. Ácido octo-hidroxiâmico (OHA) e o oleato de sódio (NaOL) foram aplicados na flotação de bastnaesita com resultados indicando um aumento da recuperação da bastnaesita em 33% quando comparado ao uso individual de OHA nas mesmas condições (XU; XU; WU; WANG *et al.*, 2020).

O presente trabalho busca analisar a eficiência do coletor produzido a partir da saponificação do óleo de pracaxi, abundante na região amazônica, na flotação do mineral de terras-raras xenotima, também presente em depósitos dessa região, além de avaliar a sinergia dos ácidos graxos presentes em sua composição.

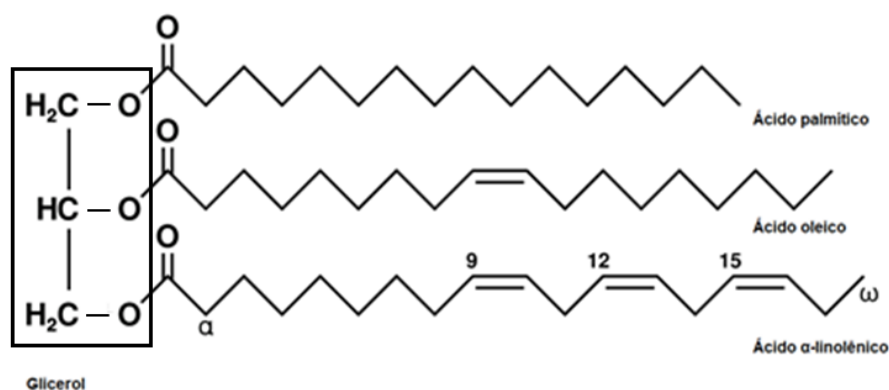
### 3.8 Óleos e gorduras vegetais

De acordo com a definição da ANVISA, óleos e gorduras vegetais são produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécie vegetais. Eles são misturas de lipídios, principalmente triacilgliceróis (geralmente > 95%) acompanhados por diacilgliceróis, monoacilgliceróis e ácidos graxos livres, mas também podem conter fosfolipídios, esteróis livres e ésteres de esteróis, tocóis (tocoferóis e tocotrienóis), álcoois triterpeneais, hidrocarbonetos e vitaminas solúveis em gordura (GUSTONE, 2004).

Os lipídios mais simples, constituídos a partir de ácidos graxos, são os triglicerídeos. Estes são compostos de três ácidos graxos, cada um em uma ligação éster com o mesmo glicerol, conforme Figura 3.5. Aqueles contendo o mesmo tipo de ácido



graxo em todas as três posições são classificados como triglicerídeos simples e sua nomenclatura é derivada do ácido graxo que contém. A maioria dos triglicerídeos de ocorrência natural são mistos e contêm dois ou três ácidos graxos diferentes (NELSON, D. L.; COX, M., 2002). Por serem, em sua maioria, cadeias hidrocarbônicas alifáticas, os triglicerídeos são solúveis em solventes como hexano, benzeno e acetona e insolúveis em água (STAUFFER, 1996). Os lipídeos apresentam densidade específica menor que a da água, o que explica por que em uma mistura de água e óleo existem duas fases: óleo, com menor densidade específica flutua sobre a fase aquosa (NELSON, D. L.; COX, M., 2002).



**Figura 3.5** – Molécula de triglicerídeo composta por três tipos de ácidos graxos (palmítico, oleico e  $\alpha$ -linolênico) (GUNSTONE, 2009).

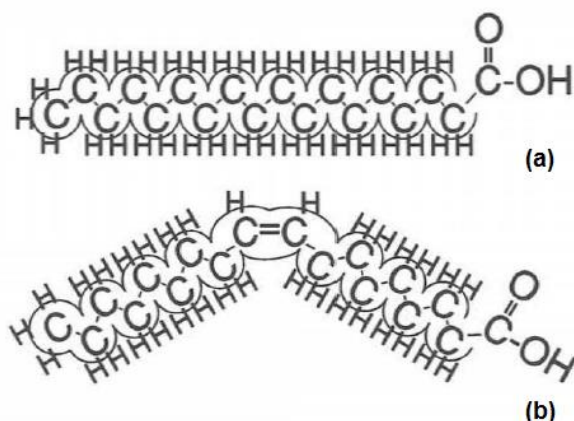
Os principais óleos e gorduras geralmente são nomeados de acordo com sua fonte biológica (exemplos incluem o ácido palmítico (de óleo de palma), ácido oleico (de azeite - *Olea europea*), ácido linoléico e linolênico (de óleo de linhaça) e ácido ricinoléico (de óleo de mamona - *Ricinus c'ommunis*), mas cada óleo e gordura possui uma variedade de parâmetros de composição pelos quais pode ser reconhecido (GUSTONE, 2004).

As propriedades físicas de óleos e gorduras incluem densidade, medidas de comportamento de fusão (se sólido), índice de refração e viscosidade (GUSTONE, 2004). Os óleos vegetais, por exemplo, se apresentam na forma líquida a 25°C e as gorduras vegetais se apresentam na forma sólida ou pastosa nessa temperatura (Diário Oficial da União - Seção 1, 2005). As propriedades químicas avaliam as insaturações presentes (índice de iodo), o comprimento da cadeia acíclica (índice de saponificação) e a medida de ácidos livres (índice de acidez). Somado a esses parâmetros, ainda deve ser avaliada a

composição dos óleos por ácido, triglicerídeos e componentes menores (GUNSTONE, 2009).

O índice de saponificação consiste em um indicativo do tamanho das cadeias de hidrocarbonetos dos ácidos graxos, enquanto o índice de iodo informa o grau de insaturação da cadeia desses ácidos. A cadeia de hidrocarbonetos é apolar, sendo a responsável pela baixa solubilidade dos ácidos graxos em água. Quanto mais longa for a cadeia do ácido carboxílico e menor o número de duplas ligações, menor será a solubilidade em água. O grupo carboxílico é polar, sendo responsável pela solubilidade dos ácidos graxos em água. Pontos de fusão também são fortemente influenciados pelo comprimento e pelo grau de insaturação da cadeia (NELSON, D. L.; COX, M., 2002). O índice de iodo é considerado um possível indicador da capacidade de coleta por flotação e seletividade de ácidos graxos (WANG; FENG; ZHANG; LU *et al.*, 2017). O índice de acidez indica a proporção de ácidos graxos livres na composição das amostras de óleo e gordura. Altos níveis de acidez representam vantagens na etapa de saponificação, pois a presença de ácidos graxos livres favorecem a formação de sais de ácidos graxos primários que atuam como catalisadores (DE CARVALHO; BRANDÃO; HENRIQUES; DE OLIVEIRA *et al.*, 2020).

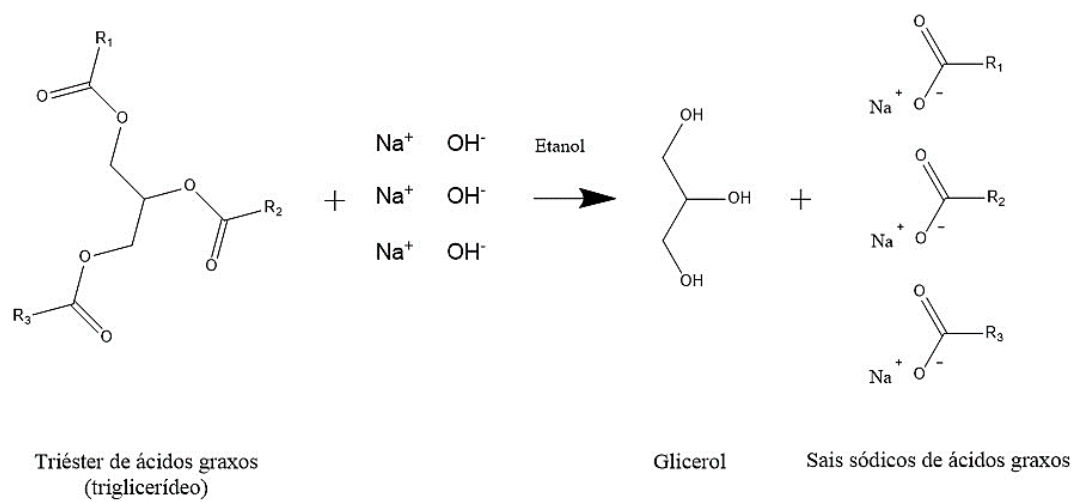
Segundo Nelson e Cox, os ácidos graxos são ácidos carboxílicos com cadeias hidrocarbonadas de comprimento entre 4 e 36 carbonos ( $C_4$  a  $C_{36}$ ), podendo conter ou não ligações duplas. As cadeias dos ácidos graxos podem ser saturadas (sem ligações duplas ou triplas), monoinsaturadas (uma dupla ligação), ou poli-insaturadas (duas ou mais ligações duplas) (NELSON, D. L.; COX, M. M., 2002). A Figura 3.6 ilustra exemplos de cadeias de ácidos graxos saturados e insaturados. Alguns poucos contêm anéis de três carbonos, grupos hidroxilas ou ramificações através do grupo metila. Os ácidos graxos mais frequentes têm um número par de átomos de carbono em uma cadeia não-ramificada de 12 a 24 carbonos, nos quais estão incluídos os ácidos graxos saturados palmítico e esteárico, o monoinsaturado ácido oleico, e os ácidos poli-insaturados linoleico e linolênico (STAUFFER, 1996).



**Figura 3.6** – Exemplo de ácidos graxos saturado (a) e insaturado (b) (DE OLIVEIRA, 2017).

Abundantes na região amazônica, as espécies silvestres são fonte de sementes que proporcionam, após extração, óleos ricos em misturas de ácidos graxos. Para serem utilizados como reagente coletor na flotação das terras-raras, os óleos vegetais amazônicos necessitam ser transformados em surfatantes. Para isso, é necessário que os óleos sejam saponificados (OLIVEIRA, 2017). A saponificação, ou hidrólise alcalina, é um processo na qual óleo e álcool são submetidos a um processo que combina calor e alta pressão, convertendo-os em uma mistura de sais de ácidos graxos e glicerol (GUIMARAES; ARAUJO; PERES, 2005).

A hidrólise de óleos e gorduras é geralmente catalisada por uma base, como o hidróxido de sódio. A presença do álcali leva à incorporação do cátion metálico pelas moléculas de ácidos graxos, em uma reação de neutralização, produzindo os sais de ácidos graxos (sabões) (STAUFFER, 1996). Os produtos da reação são moléculas de glicerol e a mistura de sais alcalinos de ácidos graxos, conforme ilustrado na Figura 3.7. Durante a reação de saponificação, o principal parâmetro monitorado é o grau de saponificação, isto é, a conversão do óleo vegetal em mistura de sais alcalinos de ácidos graxos. Esse parâmetro é expresso percentualmente e indica a fração de ácidos graxos que se converteu em sabão, seja através da neutralização de ácidos graxos livres ou pela saponificação dos ácidos graxos presentes nos triglicerídeos (OLIVEIRA, 2017).



**Figura 3.7** – Reação de saponificação (DE OLIVEIRA, 2017).

## 4 ARTIGO CIENTÍFICO

### **The use of Pracaxi oil collector in the selective flotation of Xenotime**

Martins, R. L.; De Magalhães L. F.; Santos, L. H.; Da Silva, G. R.

*Department of Mining Engineering*

*Federal University of Minas Gerais*

*Avenue Presidente Antônio Carlos, 6627 – Pampulha*

*Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil*

#### **Abstract**

Rare earth elements have played a key role in technological advancement, attracting great visibility in the global commodity market. Xenotime, a heavy rare earth resource (YPO<sub>4</sub>), can be found associated with granitic rocks, as in the Pitinga deposit, located in the Brazilian Amazon region, where the main gangue minerals are quartz, microcline and albite. This research investigates the application of a new collector produced from pracaxi oil, an Amazon oil abundant in Brazil, in the selective flotation between xenotime and its main gangue minerals. The study conducted the synthesis and characterization of the collector, the chemical, mineralogical and surface characterization of minerals, as well as the evaluation of collector adsorption and flotability via microflotation tests, zeta potential measurements, surface tension determination and XRD, WDXRF, ICP-MS, FTIR and XPS analyses. The pracaxi collector was found to be mainly composed of oleic acid (56.2%), linoleic acid (14.1%) and behenic acid (10.6%), in addition to exhibiting a critical micelle concentration (CMC) of approximately 150 mg/ L. Microflotation tests indicated that the best condition for selective recovery of xenotime occur in alkaline condition (pH 9.0), presenting selectivity of approximately 90% with collector concentration of 10.0mg/L. The zeta potential data confirmed a selective adsorption of pracaxi collector onto xenotime, with an increase in the surface charge from -30 mV to -68 mV, while no significant changes were observed in the silicates. The FTIR spectra showed the appearance of a band at 1545 cm<sup>-1</sup> on the surface of the xenotime after collector adsorption, which indicates, along with the zeta potential data, the chemical

nature of the adsorption. The presence of Fe in the structure of silicate gangues can act as an activator, and therefore, may be responsible for the small flotability of these minerals. The performance of the pracaxi oil collector presented in this study indicates the great potential of this Amazonian oil for application in the selective flotation of xenotime ores found in the region.

**Keywords:** Rare Earth, Xenotime, Surface Characterization, Flotation, Novel Collector, Pracaxi Oil

## 1. Introduction

Rare earth elements (REE) are indispensable raw material in high technology industries, having attracted significant visibility in the world market after the reduction in global supply in recent years [1]. In this scenario, many countries have been investing to find and process alternative rare earth resources, reducing their external dependence and developing their own industry [2]. Most REE resources are associated with three main minerals: bastnaesite ((Ce,La)CO<sub>3</sub>F) and monazite ((Ce,La,Nd,Th)PO<sub>4</sub>), for light rare earths, and xenotime (YPO<sub>4</sub>), for heavy rare earth [3]. Despite its great importance, recent research into new routes for concentration of rare earth resources has focused on bastnaesite and monazite, with little attention being given to the processing xenotime ores [4-6]. This mineral is found associated with pegmatites and, in Brazil, it is described as one of the by-products of the cassiterite ore in the albite-granite deposit exploited by Mineração Taboca [7]. In this mineral deposit, located in Pitinga (AM), in the Amazon region, the main gangue minerals are quartz (SiO<sub>2</sub>) and feldspars, mainly albite (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) and microcline (K(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)) [8].

According to Jordens *et al.*, flotation is one of the main methods applied for the concentration of rare earth ores, as it allows the processing of fine particles and is adaptable to the mineralogy of the deposit. A variety of collectors for rare earth flotation have been studied, including: fatty acids, hydroxamates, dicarboxylic acids and phosphoric acids [9]. Fatty acids, especially sodium oleate, have been reported as collectors used in flotation of phosphates [10], rare earth [11], fluorite, calcite and apatite

[12-18] among other minerals, being this collector class the first option investigated for the flotation of rare earth minerals, due to its relatively low cost and high availability [19]. The performance of fatty acids (Aero 704, Sylfat FA2) in the flotation of rare earth ores is reported in studies carried out with xenotime and monazite, with silicate minerals and hematite as gangue, showing great recovery of rare earth minerals (70%), whereas the gangue minerals could not be recovered [20]. Fatty acids were also used at the Weishan deposit in China, where oleic acid was used to achieve a bastnaesite concentrate with grades higher than 60% [6, 21].

A more socially and environmentally sustainable approach to rare earth flotation could be the use of collectors obtained from vegetable oils, which are rich in fatty acids and have high potential for selectivity [22]. The Amazon region stands out for its various sources of vegetable oils, due to the great diversity of its flora [23, 24], and whose exploitation by the cosmetics and food industries generates large amounts of oil-rich by-products [25, 26]. Recent studies have indicated great potential for the application of amazon oils in the synthesis of collectors for phosphate flotation [27-30].

The collectors obtained from the saponification of vegetable oils are systems composed of different fatty acids, in various proportions, which can present synergy when applied to flotation [23, 27, 29]. The synergistic action of mixed collectors, when used in ideal proportion, has the advantage of combining the individual characteristics of each component, providing greater coverage of the mineral surface and changes in the foam characteristics, increasing its stability [29, 31, 32]. This fact is attributed to the impact that the mixture generates on the critical micelle concentration (CMC) and on the interfacial tension, which are lower than those observed for each individual component [33]. Thus, the synergy between collectors can lead to higher mineral recovery, greater adsorption of the main collector component on the mineral surface and superior selectivity [18, 34]. Octahydroxamic acid (OHA) and sodium oleate (NaOL), for example, were used as mixed collectors to reduce cost, increase recovery and maintain selectivity in bastnaesite flotation. The results indicated an increase in bastnaesite recovery by 33% when compared to the individual use of OHA under the same conditions [35].

Pracaxi oil (*Pentaclethra macroloba*) is an amazon oil with great potential for the production of collectors due to its specific acid profile not yet investigated, with high concentration of behenic acid (19%), in addition to containing large contents of oleic acid and lignoceric acid [36]. The present research investigates the use of the fatty acid salt obtained from pracaxi oil as a selective anionic collector in the flotation of xenotime from its main gangue minerals in granitic deposits.

## 2. Experimental

### 2.1 Materials

Samples of xenotime, albite, microcline and quartz were purchased for the analyses conducted in this study. The xenotime sample was acquired from Cristais Aquarius Ltd. (BR), whereas the other mineral samples were acquired from Luiz Menezes Comércio e Exportação de Minerals Ltd. (BR). The samples were manually ground, with the aid of a mortar and pestle, up to a particle size range of  $-150\mu\text{m}+38\mu\text{m}$ , for microflotation and XPS tests. A portion these particles was further pulverized to  $-38\mu\text{m}$ , to be used in XRD, FTIR and zeta potential measurements. Pracaxi oil (PXO) samples were acquired from the Amazon Oil Co. (BR) for synthesizing the pracaxi oil collector (PXC).

### 2.2 Methods

#### 2.2.1 Mineralogical and Chemical Characterization

The phase composition of each sample was evaluated by X-ray powder diffraction (XRPD) analyses in a PW1710 diffractometer (Philips-PANalytical, UK) equipped with copper X-ray source ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54\text{\AA}$ ) and graphite monochromator crystal, and performed at 50kV and 35mA, with  $2\theta$  ranging from 3 to 90 °, step size of 0.06 ° ( $2\theta$ ) and scan time of 3s. Rietveld refinement method was used to calculate the purity of the samples based on the phases identified. The samples chemical composition was examined via wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) on a PW2404 spectrometer (Philips-PANalytical, UK), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) using an Optima spectrometer 7300DV (Perkin Elmer, US) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) using a Nexion 300X spectrometer (Perkin



Elmer, US). Sample preparation consisted of fusion with  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , for WDXRF, and, for ICP-MS/ICP-OES, multi-acid plate digestion at  $230^\circ\text{C}$ , with sample/solution ratio 1g:10mL, for quartz, or fusion with  $\text{LiBO}_2$  at  $950^\circ\text{C}$  with a sample/flux ratio of 1g:10g, for the other mineral samples.

### 2.2.2 Pracaxi Oil Collector Synthesis and Characterization

The characterization of the pracaxi oil sample was performed by determining its iodine index, acid index and saponification degree via direct method, according to ASTM D5554-15, ASTM D5555 - 95 and ASTM D5558 - 95 standards, respectively. The determination of the fatty acid profile of the sample was obtained using gas chromatography in an HP7820A gas chromatograph (Agilent, US) equipped with a flame ionization detector. The synthesis of the collector was carried out via saponification of pracaxi oil in a reflux system, using NaOH solution (0.5mol/L) at  $75^\circ\text{C}$ , for a period of 1h. After saponification, the product was filtered and oven dried at  $80^\circ\text{C}$  for 18h. The saponification efficiency was evaluated by analyzing the oil and saponified products via Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). In this test, an Alpha II (Bruker, DE) spectrometer was used in Attenuated Total Reflectance (ATR) mode, using diamond crystal, 32 scans and readings between  $4000$  and  $400\text{ cm}^{-1}$  with  $4\text{cm}^{-1}$  resolution.

To determine the Critical Micellar Concentration (CMC) of the pracaxi oil collector, surface tension measurements were conducted using the Du Nouy ring method in a K10ST tensiometer (Krüss, DE). The tests were carried out at a temperature of approximately  $21^\circ\text{C}$  and in a basic medium, pH 10.0 ( $\pm 0.1$ ). For the elimination of organic contaminants, the platinum ring was flame treated prior to each measurement.

### 2.2.3 Zeta Potential

The electrokinetic properties of the mineral particles were investigated by electrophoresis, using a Particle Analyzer ZM3-D-G (Zeta Meter, US), with subsequent calculation of the Zeta Potential. The mineral samples below  $38\mu\text{m}$  were used. The test was performed conditioning the mineral samples with electrolyte solution and electrolyte

+ collector solutions. For sample conditioning, 0.5g of mineral was added to 100ml of KCl solution ( $10^{-3}$ mol/L). The collector concentration used during the tests was 10mg/L. Samples were conditioned for 3 minutes, followed by sedimentation for 1 minute. The supernatant was collected and inserted into the cell. Measurements were performed at pH 5.0, 7.0 and 9.0, using NaOH and HCl solutions for pH adjustment.

#### 2.2.4 Microflotation

Microflotation tests were performed in duplicate in a modified Hallimond tube (310 mL), using a height extender to avoid hydrodynamic drag. In each test, 0.5g of each mineral, with particle size between 150 $\mu$ m and 38 $\mu$ m, was used, varying the collector concentration and pH of the system. The samples were conditioned with the collector for 3 minutes, air was injected into the cell at a flow rate of 40cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> and flotation was conducted for 1 minute. Floated and sunken fractions were collected, filtered and oven dried for subsequent weighing. The tests were performed in three pH ranges: acidic (pH 5.0), neutral (pH 7.0) and basic (pH 9.0), with collector concentrations of 1mg/L, 5mg/L and 10mg/L.

#### 2.2.5 Surface Characterization

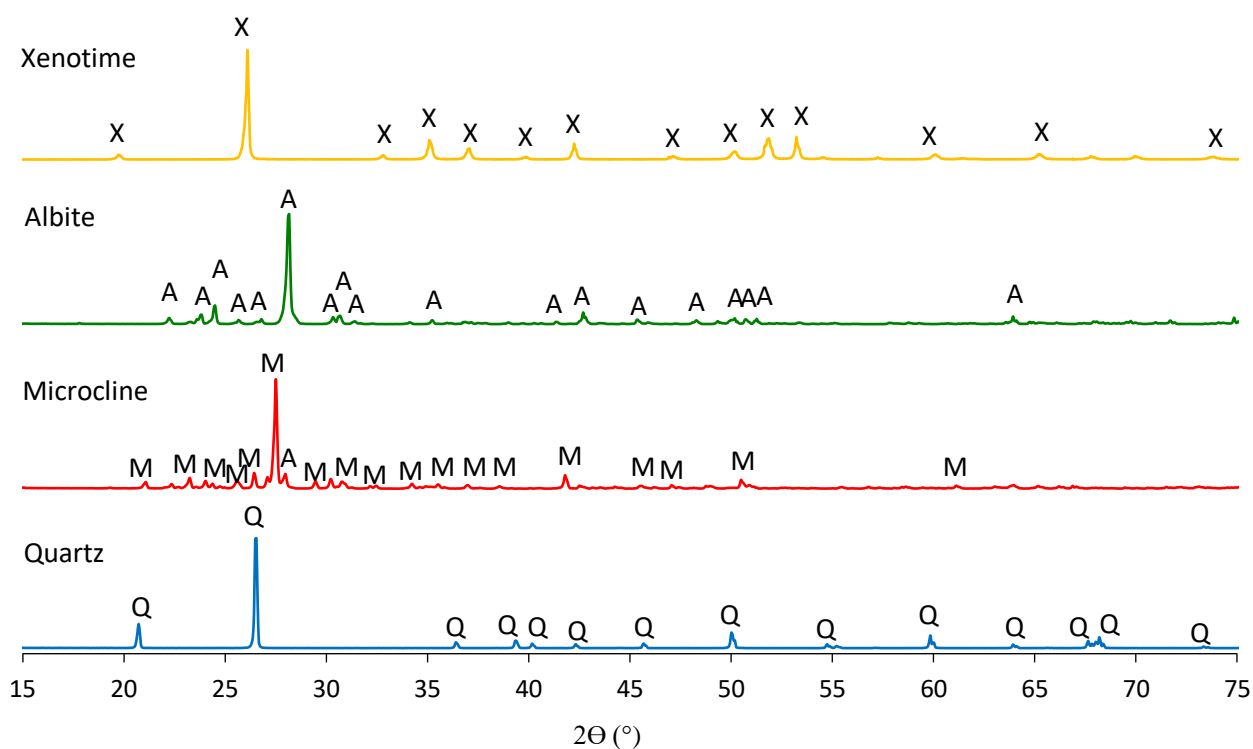
The surfaces of the xenotime, microcline, quartz and albite samples were investigated after conditioning under the optimal conditions of the microflotation tests, with and without the presence of PXC. The study began with X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), using an AMICUS monochromatic X-ray photoelectron spectrometer (Kratos Analytical, UK) equipped with a Mg  $\kappa\alpha$  X-ray source (1253.6 eV). Elemental surveys were carried out from 0 to 1200 eV (resolution: 1 eV, residence time: 100 ms), whereas the high-resolution spectra were obtained using a pass energy of 0.1 eV. After conditioning in solutions at optimum flotation pH, the samples were dried at room temperature and degassed for 6 hours in a forced-air oven at room temperature and kept in a vacuum desiccator before the experiments. The results were fitted using the Vision Processing software (Kratos Analytical, UK) and the C 1s peak for C-C was used as the standard (BE at 284.8 eV) for shift correction. The study of the mineral surfaces, before

and after conditioning with the collector, was also carried out via Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR), under the same conditions used in the PXO and PXC characterization. In this analysis, mineral samples below  $38\mu\text{m}$  were extensively pulverized, aiming to increase the specific surface area and the collector-mineral interaction signal.

### 3. Results e discussion

#### 3.1 Mineralogical and Chemical Characterization

The phase composition of the mineral samples, determined via XRPD, is presented in the X-ray diffractograms shown in Fig. 1.



**Figure 1.** X-ray diffractogram of the mineral samples. Phases identified: X - xenotime, A - albite, M - microcline and Q - quartz.

The XRD analysis indicates that the samples present high purity, confirmed by the Rietveld refinement, which indicated 100% purity for quartz, xenotime and albite samples. As for the microcline sample, a 10% albite impurity was detected.

The chemical analyses (Table 1) indicate the presence of impurities in quantities below the detection limit of X-ray diffraction. Iron (Fe) was detected as the main contaminant (743ppm) in the quartz sample. In the xenotime sample, in addition to yttrium, other rare-earth elements are present in small amounts, such as dysprosium ( $\text{Dy}_2\text{O}_3$  – 2.73%), erbium ( $\text{Er}_2\text{O}_3$  – 1.63%), gadolinium ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$  – 1.44%) europium ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$  – 1.3%) and holmium ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$  – 1.19%). The microcline samples ( $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ ) and albite ( $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ ) present similar composition, as both belong to feldspar group, and differ by the proportion of potassium oxide ( $\text{K}_2\text{O}$ ) and sodium oxide ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). These samples also showed contamination with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , present as 0.59% in the microcline and 0.29% in the albite sample.

**Table 1.** Chemical analysis of xenotime, albite, microcline and quartz samples.

Xenotime	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Er}_2\text{O}_3$	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{Ho}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	46.17	33.84	2.73	2.6	2.15	2.13	1.63	1.44	1.35	1.3	1.19	1.12	0.28	0.05	0.4
Microcline	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{MnO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Ba}$	$\text{Tl}$	$\text{Ga}$	$\text{Sr}$	$\text{Ni}$	-
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	-
	62.86	16.47	13.7	1.46	0.59	0.07	0.06	0.05	0.03	105	18.2	18.1	12	13	-
Albite	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Ta}$	$\text{Sr}$	$\text{Zn}$	$\text{Ba}$	$\text{Nb}$	-
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	-
	67.5	17.88	10.83	0.29	0.26	0.23	0.04	0.03	0.02	347.63	87	40	35	25.47	-
Quartz	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}$	$\text{Al}$	$\text{Ca}$	$\text{Li}$	$\text{K}$	$\text{Na}$	$\text{Mn}$	$\text{Ti}$	$\text{Mg}$	$\text{Zn}$	$\text{P}$	-	-	-
	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	-	-	-
	99.71	743	134	60	12	10	10	9	8	7	3	2	-	-	-

### 3.2 Pracaxi Oil Collector Synthesis and Characterization

Table 2 shows the results of the gas chromatography analysis for pracaxi oil, as well as the data made available by the Amazon Oil Co. [36] and Heppard *et al.* [37].

**Table 2.** Comparative analysis of pracaxi oil fatty acid profile.

Fatty acid	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C22:0	C24:0
Sample	0.2	0.2	3.7	4.1	56.2	14.1	0.2	10.6	4.9
Amazon Oil Co. [36]	0.8-1.8	1-1.8	1.5-3	1.5-3	40-50	1.8-3.0	2-4	18-21	13-16
Heppard <i>et al.</i> [37]	-	-	1.53	2.68	53.46	12.22	0.11	16.54	11.13

The PXO fatty acid profile is in agreement with the data provided by Amazon Oil Co., and is compatible with characterization studies carried out with pracaxi oil, showing the predominance of oleic and behenic acid [37]. However, a small difference can be observed between the values obtained in this work and those presented in the literature, as indicated by the differences in the proportions of lignoceric, linoleic, stearic and palmitic acid. Climatic factors directly influence the development of plants, which modify in the composition of vegetable oils. According to Heppard *et al.* [37], it is expected an inversely proportional relation between the amount of polyunsaturated fatty acids present in vegetable oils and the temperature at which plant development occurs.

**Table 3.** Chemical parameters of pracaxi oil.

Chemical parameter	Direct method	Amazon Oil Co.
Saponification Value (mg KOH.g <sup>-1</sup> )	176.0	175.0-188.0
Acidity Index (mg KOH.g <sup>-1</sup> )	10.3	<10.0
Iodine Value (g I <sub>2</sub> .g <sup>-1</sup> )	72.2	50.0-77.0

The chemical parameters of pracaxi oil are shown in Table 3. The saponification value, which can indicate the size of hydrocarbon chains in fatty acids present in the sample, and iodine value, which refers to the degree of unsaturation of these acids, are in agreement to the data provided by Amazon Oil Co. [36]. The iodine index (72.2 g I<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup>) demonstrates a high degree of insaturation in the collector. This index is considered an indicator of the flotation efficiency and selectivity of fatty acids, being indicated as one the features responsible for the greater selectivity and flotability presented by linoleic acid (C18:2) over oleic acid (C18:1) in pyrophyllite flotation [38]. The saponification index of pracaxi oil (176mg KOH.g<sup>-1</sup>), when compared to other Amazonian oils, such as patauaí oil (190mg KOH.g<sup>-1</sup>), can be considered low, indicating that pracaxi oil presents higher

molecular weight and also longer hydrocarbon chains [39]. The acidity index indicates the proportion of free fatty acids in the composition of oil samples. High acidity levels represent advantages in the saponification process, as the presence of free fatty acids favors the formation of primary fatty acid salts that act as catalysts [28]. The acidity index of pracaxi oil ( $10.3 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ ) indicates a lower saponification potential in comparison to other Amazonian oils, such as patauí, which presents indexes between 28 and  $43 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  [28, 29].

To evaluate the efficiency of pracaxi oil saponification, ATR-FTIR analyses were performed on samples before and after the process, in order to identify the most relevant bands associated with the fatty acids' hydrocarbon chains, carboxylates and alcohols (ethanol and glycerol). As indicated in Fig. 2, it is possible to observe the characteristic bands of pracaxi oil and the differences after the saponification process. In both spectra, an increase in the characteristic bands of glycerides ( $1,744 \text{ cm}^{-1}$ ) and alcohol ( $3,355 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1,047 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1,650 \text{ cm}^{-1}$ ) is noticeable, which is explained by the use of alcohol in the saponification process [29]. The characteristic bands of triglycerides and free fatty acids ( $1744 \text{ cm}^{-1}$  and  $1711 \text{ cm}^{-1}$ , respectively) were replaced by a band at  $1558 \text{ cm}^{-1}$ , characteristic of fatty acid sodium salts, indicating complete saponification of the pracaxi oil sample [29, 40]. The bands of  $2,922 \text{ cm}^{-1}$  and  $2,852 \text{ cm}^{-1}$  correspond to the C-H elongation vibration of the  $-\text{CH}_2-$  and  $-\text{CH}_3$  groups, respectively [41].

The characterization of PXC was also carried out by measuring its influence on surface tension at different concentrations, at pH 9.0, with results shown in Fig. 3. The increase in the collector concentration leads to a reduction in the surface tension of the solution, demonstrating the inversely proportional relation of these quantities and the strong tensoactive action of the collector. The pre micellar concentration (PMC) and the critical micellar concentration point (CMC) were determined to be at approximately  $15 \text{ mg/L}$  and  $150 \text{ mg/L}$ , respectively. In this concentration range, the formation of hemi-micelles occurs with the adsorption of the collector species at the solid/liquid interface, making the particle surface hydrophobic and favoring flotation [42].

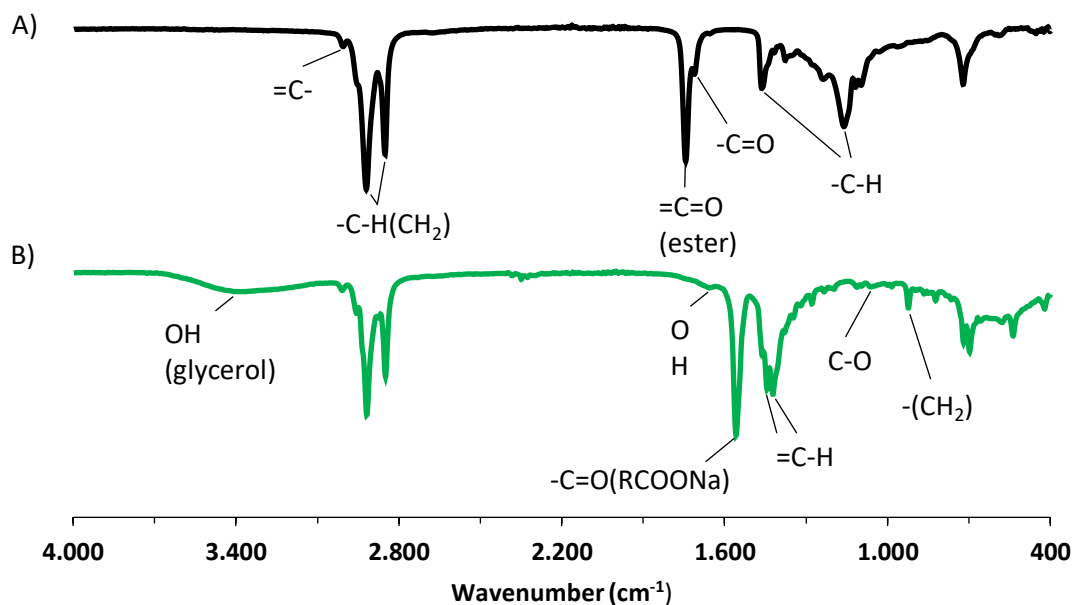


Figure 2. ATR-FTIR spectra of (A) pracaxi oil (PXO) and (B) pracaxi oil collector (PXC).

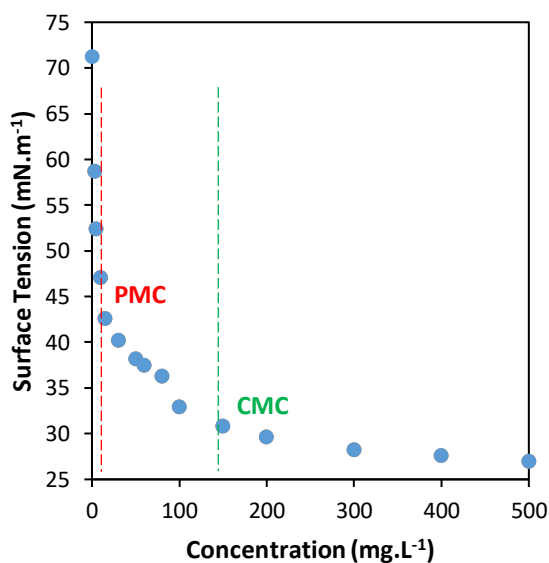


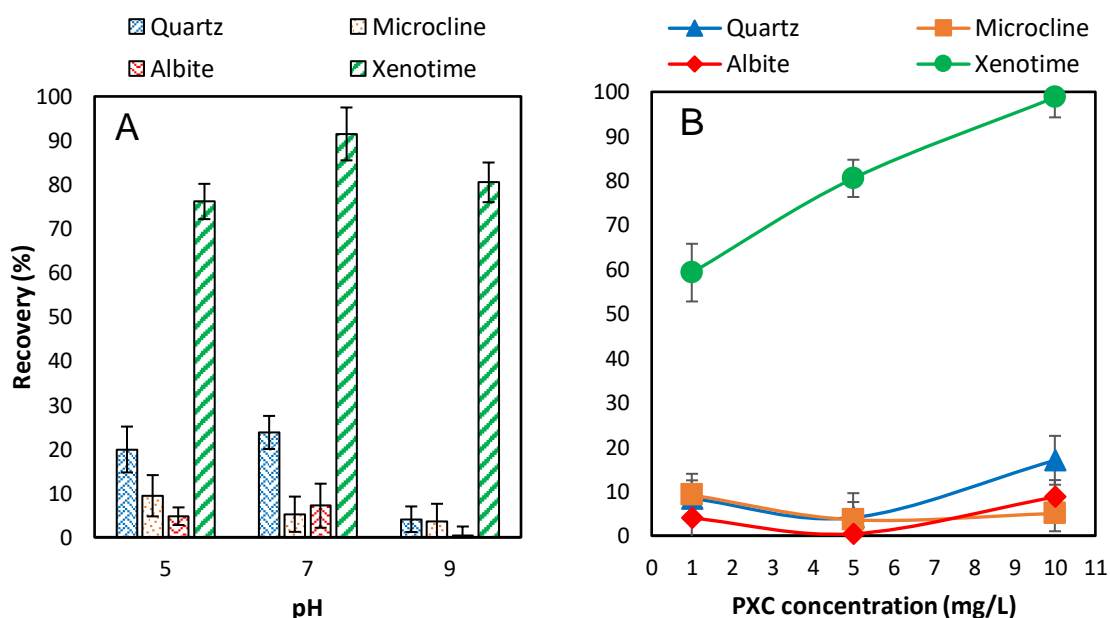
Figure 3. Surface tension as a function PXC concentration, at pH 9.0.

The investigation conducted by Oliveira *et al.* [29] to assess the surface tension of another Amazonian phosphate collector, synthesized from patauá oil, showed the collector presented CMC below 100mg/L, similar to the value found for pracaxi (150mg/L). Investigations with sodium oleate have indicated that the collector can present CMC values up to 300mg/L, indicating the influence of the fatty acid profile of Amazonian oils

on the activity their respective collectors and on their CMCs, which may indicate synergies between the different acid molecules present in mixed collectors [29, 33].

### 3.3 Microflotation

The graphs in Fig. 4 show the results of xenotime, quartz, microcline and albite microflotation as a function of PXC concentration and pH. The results indicate that, under basic conditions (pH 9.0), larger selectivity can be achieved between xenotime and the silicate minerals. No significant difference in the flotability of the three gangue minerals is observed. Studies have already indicated similarities in the surface properties of feldspars and quartz in flotation systems with anionic collectors and the need for activating cations to recover these minerals [10, 43, 44]. The low floatability shown by quartz, microcline and albite could be explained with the data from the chemical analysis, shown in Table 1, which shows high degree of purity of these mineral samples. The small floatability, nevertheless, can be attributed to the iron present in the crystalline structure of mineral samples, which can act as activating sites on the surface of particles.



**Figure 4.** Microflotation recovery of xenotime, albite, microcline and quartz as a function of (A) pH at 5 mg/L PXC and (B) PXC concentration at pH 9.0.



Analyzing the recovery of minerals as a function of PXC concentration, at pH 9.0, it can be observed that great recovery of xenotime (80%) can be achieved using 5.0mg/L PXC solutions, even with the surface tension data (Fig.3) indicating the beginning of hemimicelle formation at approximately 15 mg/L. These results may be related to the synergistic adsorption of the different acid molecules present in PXC, and show the high efficiency of the collector in the coverage of the mineral surface [30, 32, 33, 45]. Although errors in the measurement of surface tension and determination of PMC should not be ignored, the low concentrations required for selective flotation using mixed collectors from vegetable oils stand out in relation to classic collectors used individually. In previous research on xenotime flotation, sodium oleate concentrations greater than 100mg/L were required to achieve similar performance to that of PXC, which represents concentrations at least 10 times higher than those used in the present study [46, 47]. The greater efficiency of PXC may also be related to the high iodine index of pracaxi oil, which indicated that the synthesized collector would present a high degree of unsaturation, or the saponification value of the sample, which is showed the presence of longer hydrocarbon chains, both characteristics that can result in greater chemical activity and selectivity in flotation [38].

Xenotime, like apatite, is a mineral from the phosphate group and may have similar surface characteristics. The high selectivity in the flotation xenotime with fatty acid salts observed in the present work was also noticed for apatite flotation with the use of fatty acid collectors, in studies carried out by Rao and Foessberg [48] e Moudgil *et al.* [49], and also proven in studies with xenotime and sodium oleate performed by Cheng *et al.* [46] and Anderson *et al.* [50].

The microflotation results show a small increase in the floatability of the silicate minerals with an increase in the concentration from 5mg/L to 10mg/L (Fig. 4). This increase in concentration, however, is also followed by an increase in xenotime recovery, which results in greater mineral selectivity, agreeing with observations made by Cheng *et al.* [51], which demonstrated a positive tradeoff to work with higher concentrations of sodium oleate. The authors correlated the vibrational acceleration of the bubble-particle system with pH and collector concentration, demonstrating that, at higher pH values and

sodium oleate concentrations, lower the detachment of collector molecule from mineral surface is observed, favoring the flotation process [51]. Cheng *et al.* also demonstrates that collector adsorption onto xenotime surfaces strongly depends on the pH range, with recovery decaying in pH below 7 [46]. The authors used the oleate stability diagram to explain this decay, which was attributed to the lesser presence of  $\text{RCOO}^-$ ,  $(\text{RCOO})_2^{2-}$  and  $(\text{RCOO})_2\text{H}^-$  species at pH values below 7 [52-54].

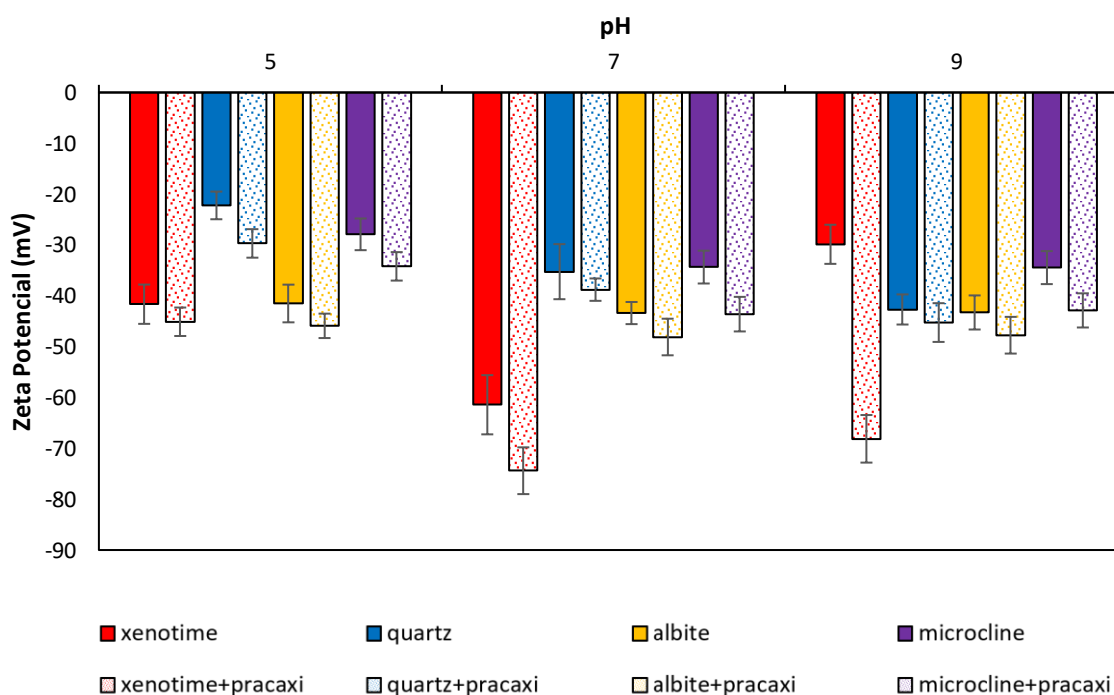
Electrostatic attraction and hydrophobic bonding are the main driving forces that characterize the adsorption process as physical phenomenon, whereas strong covalent or coordinated bonds between the collector and surface species is characterized as a chemical process [55]. As presented by Cheng *et al.*, electrostatic forces are often considered the main factors driving the adsorption of surfactants onto oxides and other non-metallic minerals, therefore, it would be expected that sodium oleate would physically adsorb onto xenotime [56]. However, since the xenotime surface is negatively charged above its point of zero charge (PZC), the authors mention that the expected recovery would be low, contrary to the 80% xenotime recovery observed, which indicates that the type of adsorption between xenotime and sodium oleate could be of chemical nature. The results observed with PXC, with maximum recovery of xenotime at basic pH, also indicate that the adsorption is a chemical process.

Several authors propose technical and economic advantages in the use of mixed collectors [57-59]. The association of fatty acids found in the composition of Amazonian oils can lead to a synergistic effect, that is, an improvement in their efficiency when compared to the individual use of these acids. This phenomenon could explain the high flotability observed for xenotime even at concentrations as low as those of hemi-micelle formation. The synergistic effect is reported in several studies with different types of collectors (anionic, cationic and non-ionic) and for different types of ores (sulfide, coal and silicate) [60-62]. The best efficiency in the use of reagent mixtures is attributed to the decrease in CMC and surface tension [33]. According to Bradshaw *et al.* [60], the use of only one collector in flotation causes a non-uniform coverage on the mineral surface due to adsorption taking place only at strong sites, thus decreasing the adsorption density. This was possibly avoided in the experiments with PXC, at which different fatty acid salt

molecules could facilitate the adsorption at different sites on the surface of xenotime. As indicated by the chemical analysis, other rare earth elements are present in smaller amounts in the sample, resulting in more diverse sites at the mineral surface. This greater diversity of molecules would help to have a more efficient coverage at low concentrations, even with the great diversity of sites expected for xenotime.

### 3.4 Zeta Potential

Figure 5 presents the zeta potential results for xenotime, quartz, microcline and albite samples in the presence and absence of PXC, in the pH range from 5.0 to 9.0. The data is consistent with the literature, which points out negative charge above PZC values between pH 2.3 and 5 for xenotime [51, 63, 64]. As for feldspars, microcline and albite, and quartz, it is shown that the point of zero charge is in the acidic pH range, at approximately pH 2.0, which is also consistent with the observations in Fig. 5 [43, 65].



**Figure 5.** Zeta Potential of xenotime, albite, microcline and quartz as a function of pH, with and without the presence of PXC.

The results show that, in the pH range investigated, all minerals show negative surface charge and that, for xenotime, there was a significant increase in the negative charge of the particles after conditioning with PXC at pH 9.0. The zeta potential of quartz, albite and microcline do not indicate collector adsorption as no significant variations in zeta potential are observed after conditioning with PXC. The absence of significant modification in the zeta potential of silicates is consistent with the low recoveries observed in the microflotation tests and with the results of studies conducted by Abaka-Wood, Fuerstenau and Han and Jordens *et al.*, for quartz, albite and microcline [66-68]. The authors demonstrate the need of activators for adsorption and flotation of these minerals with sodium oleate. The chemical analysis data (Table 1) indicate the presence of Fe as a contaminant in the crystalline structure of silicates, which can act as activator and lead to small variations in zeta potential (Fig.5) and low floatability (Fig.4). As PXC is an anionic collector, the significant reduction in the zeta potential of xenotime particles indicates that specific adsorption of PXC took place at the xenotime surface, in agreement with chemisorption mechanism proposed for PXC and xenotime in section 3.3.

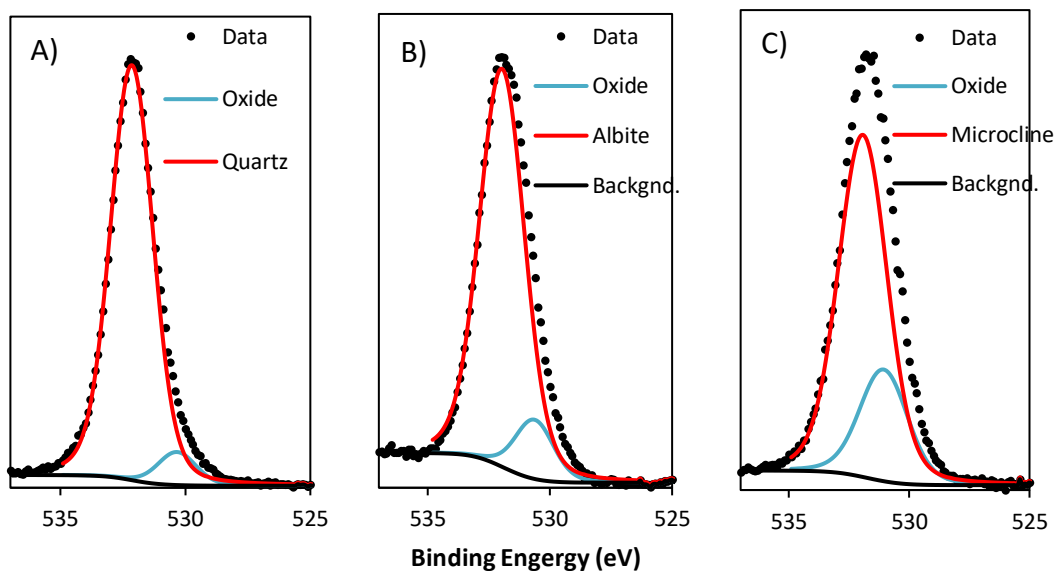
### 3.5 Surface Characterization

#### 3.5.1 XPS

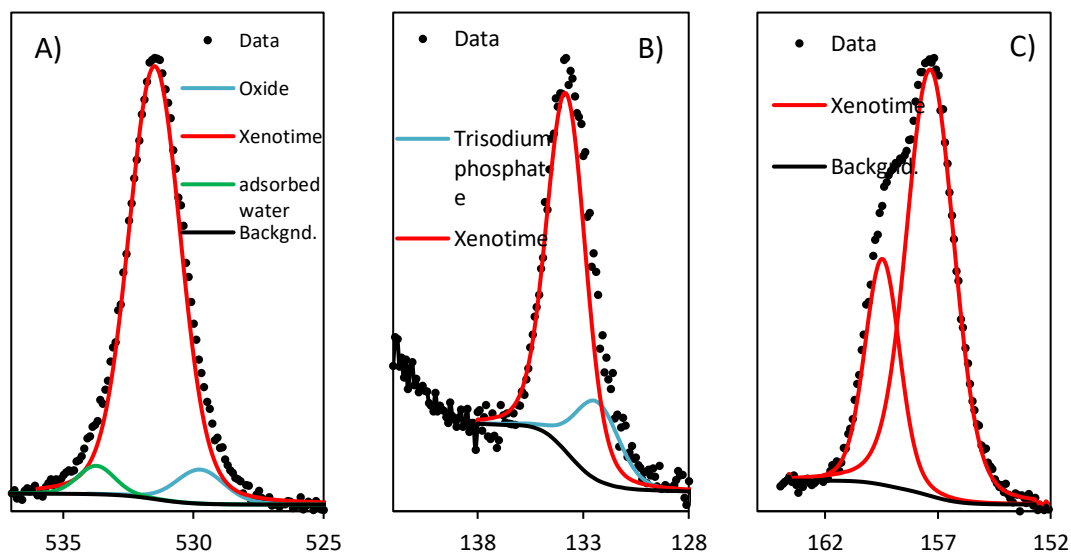
The surfaces of xenotime, microcline, albite and quartz particles were analyzed using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), a technique widely used to characterize mineral surfaces [69, 70]. The results are shown in Fig. 6 and 7.

The Si 2p spectra of quartz, albite and microcline samples were appropriately fitted with Gaussian peaks assigned to Si-O-Si [71-73] at 102.87, 102.52 e 102.67 eV, respectively. The O 1s spectra of these silicates (Fig. 6) were fitted with a peak attributed to oxygen atoms present as oxides at 530.34, 530.63 and 530.70 eV, respectively, and a second peak attributed to Si-O-Si [71, 73-75], at 532.14, 531.95 e 531.92 eV, respectively. The results indicated an increase in the presence of oxygen as oxide at the expense of Si-O-Si in the following order: quartz < albite < microcline. These results are consistent with the chemical analysis (Table 1), which indicates the presence of Fe as a contaminant as the binding energies of the oxide peaks are similar to values observed in O 1s spectra of

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . The small flotability of silicates can be attributed to the presence of Fe oxides, which is consistent with adsorption of fatty acid salts in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sites.



**Figure 6.** O 1s XPS spectra of (A) quartz, (B) albite and (C) microcline, conditioned at pH 9.0.



**Figure 7.** (A) O 1s, (B) P 2p and (C) Y 3d XPS spectra of xenotime, conditioned at pH 9.0.

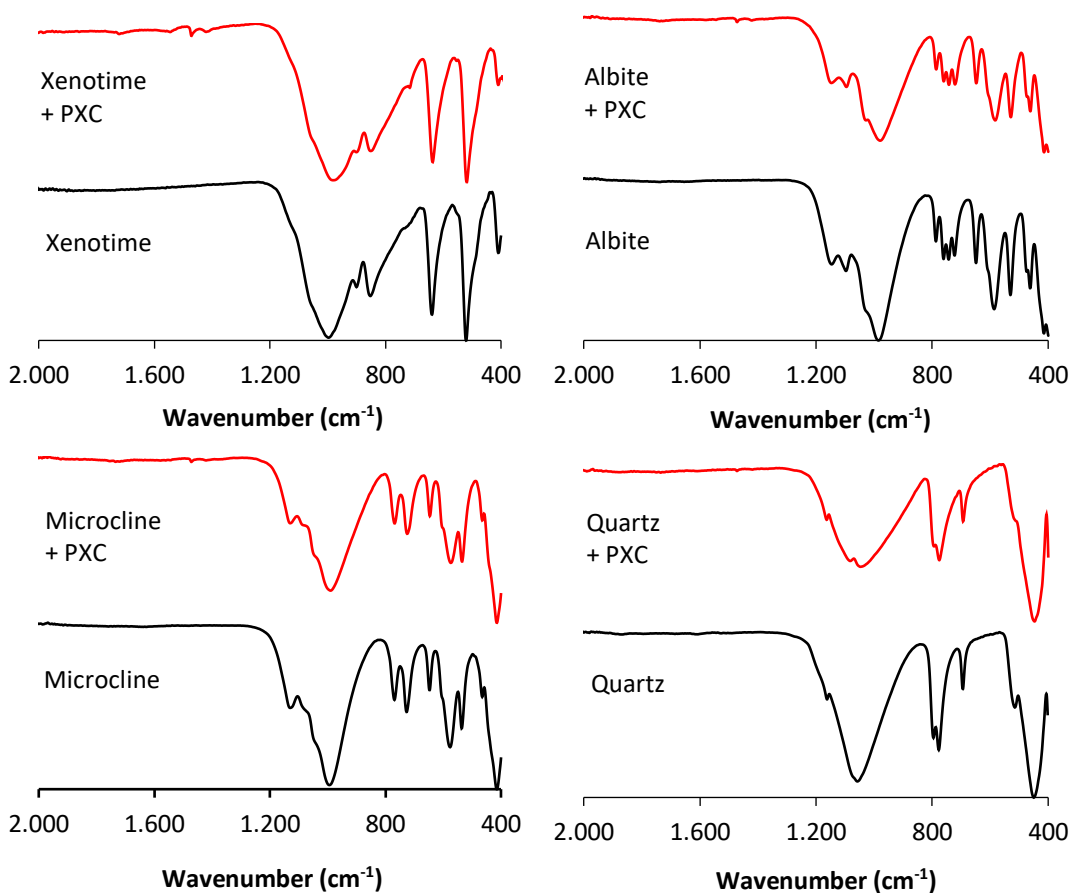
The XPS spectra of the xenotime sample are shown in Fig. 7. The O 1s spectra indicated the presence of metal oxide, xenotime and water physically adsorbed on particle surface, with binding energies at 529.74, 531.49 and 533.74 eV, respectively [75, 76]. The P 2p spectrum confirmed the major presence of xenotime sites on the sample surface [46], at

133.80 eV, and required the adjustment of a peak at 132.35 eV, which could be attributed to trisodium phosphate [74]. The 3d Y spectrum was fitted with doublets assigned to  $\text{YPO}_4$ , as the 3d<sub>5/2</sub> doublet was fitted with a Gaussian peak at 157.33 eV [77, 78]. The sites observed for the xenotime sample are not different from those expected for the mineral, and do not indicate the presence of precipitates or other species resulting from mineral dissolution. The PXC adsorption and the mineral flotation must be associated, then, with the adsorption on the sites of yttrium and other ETR identified in the chemical analysis of the xenotime.

### 3.5.2 ATR-FTIR

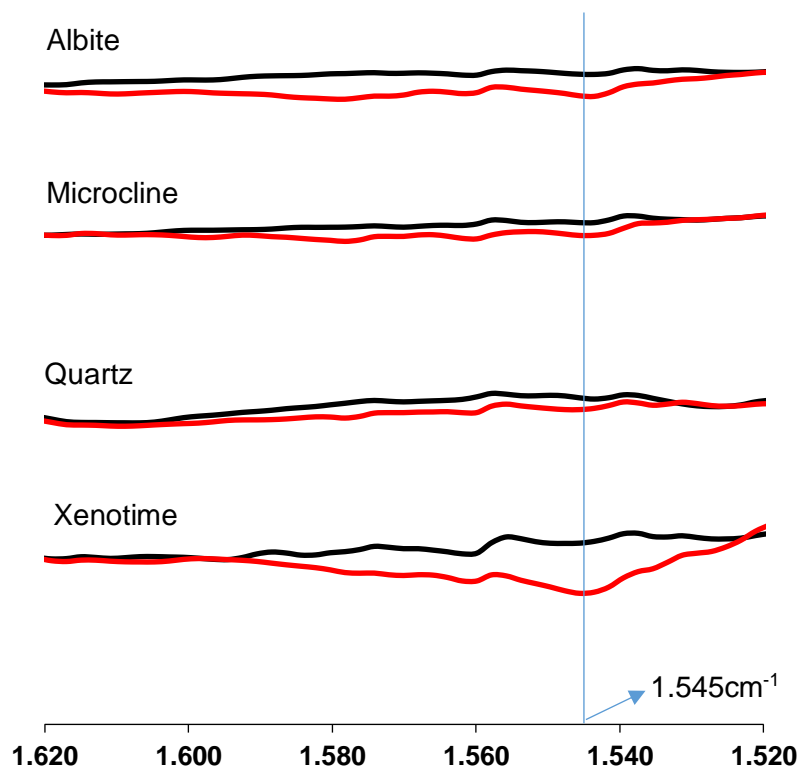
The ATR-FTIR spectra of xenotime, albite, microcline and quartz surfaces, before and after conditioning with PXC at pH 9.0, are shown in Fig. 8, considering the wavelength range between  $2000\text{cm}^{-1}$  and  $400\text{cm}^{-1}$ .

The spectra indicated that, after conditioning with PXC, new bands at  $1471\text{cm}^{-1}$  and  $1420\text{cm}^{-1}$  [29] can be observed, predominantly on xenotime surface, being attributed to hydrocarbon chain of fatty acid salts from the collector. These data corroborate with the zeta potential results, which suggest specific adsorption between PXC and xenotime, and with the high recovery observed in microflotation tests. Moreover, it is possible to observe, a small band at  $1545\text{cm}^{-1}$  [79], which indicates the occurrence of chemical adsorption of carboxylates at metallic site (yttrium or other ETR) in the surface of xenotime, corroborating data presented by Houot *et al.* and by Moudgil *et al.* [55, 80], which also present this band as evidence of chemical adsorption. In the case of the silicate minerals, small peaks are observed at  $1471\text{cm}^{-1}$  and  $1420\text{cm}^{-1}$  bands, indicating a slight adsorption of PXC, which may justify the recoveries in microflotation tests, although it is not possible to indicate the presence of chemisorption, as no significant band is observed at  $1545\text{cm}^{-1}$ . Fig. 9 shows a comparison between detailed ATR-FTIR spectra, with emphasis on the  $1545\text{cm}^{-1}$  band, characteristic of chemical adsorption of fatty acid salts.



**Figure 8.** ATR-FTIR spectra of xenotime, albite, microcline and quartz in the presence and absence of praxaxi oil collector (PXC).

The chemisorption between xenotime and fatty acids was observed by Houot *et al.* and Moudgil *et al.* [55, 80]. Cheng *et al.* [46] indicated that the pH variation affects the predominant species in solution and at the mineral surface, causing different types of reactions at the solid-liquid interface. Luo *et al.* [81] and Fuerstenau [82] suggest that hydroxylated rare earth ions such as  $\text{RE}(\text{OH})_2^{2+}$  and  $\text{RE}(\text{OH})_2^+$  (predominant at  $\text{pH} < 10$ ) can adsorb onto the mineral surfaces, forming activation centers. These sites, although not identified in the XPS O 1s spectrum (Fig. 7A), could also play a role in the chemisorption observed between PXC and the xenotime surface.



**Figure 9.** Detailed ATR-FTIR spectra of xenotime, albite, microcline and quartz, before and after conditioning with PXC at pH 9.0.

#### 4. Conclusions

This study investigated the potential of pracaxi oil collector (PXC) in the selective flotation of xenotime from the main silicate gangue minerals found in granitic deposits. Pracaxi oil is a renewable source of fatty acids, in addition to being found in abundance in the Amazon region. The collector acid profile, mainly composed of salts of oleic, linoleic and behenic acid, indicate a synergistic action of the reagent, which showed high recovery and selectivity at much lower concentrations (5 mg/L) than those observed for sodium oleate, as indicated by surface tension and microflotation studies. The use of PXC as xenotime collector showed improved results at basic pH (pH 9.0), at which the increase in the negative surface charge (zeta potential) indicated the collector specific adsorption onto the xenotime surface, whereas FTIR spectra showed the appearance of a new  $1545\text{ cm}^{-1}$  band, indicating a chemical contribution in the collector adsorption mechanism. The results of the chemical, XPS and microflotation tests also suggest that the presence of Fe



contamination in silicate minerals can lead to surface activation, with a decrease in the collector selectivity. This highlights the importance of the chemical and microstructural characterization of gangue minerals present in the ore. This study complements to recent research demonstrating the potential of Amazonian oils in the development of new collectors and promoting the discussion on the adsorption mechanism of mixed collectors.

### Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support from Pró-Reitoria de Pesquisa da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001. The authors also acknowledge CNPq, FAPEMIG, and CAPES for the support to Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas (PPGEM).

### References

1. Jordens, A., et al., *Beneficiation of the Nechalacho rare earth deposit. Part 1: Gravity and magnetic separation*. Minerals Engineering, 2016. **99**: p. 111-122.
2. Binnemans, K., et al., *Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review*. Journal of Cleaner Production, 2015. **99**: p. 17-38.
3. Zhu, Z., Y. Pranolo, and C.Y. Cheng, *Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production – A review*. Minerals Engineering, 2015. **77**: p. 185-196.
4. Jordens, A., Y.P. Cheng, and K.E.J.M.E. Waters, *A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals*. 2013. **41**: p. 97-114.
5. Jordens, A., et al., *Surface chemistry considerations in the flotation of bastnäsite*. Minerals Engineering, 2014. **66-68**: p. 119-129.
6. Marion, C., R. Li, and K.E. Waters, *A review of reagents applied to rare-earth mineral flotation*. Advances in Colloid and Interface Science, 2020. **279**: p. 102142.
7. Dill, H.G., *Pegmatites and aplites: Their genetic and applied ore geology*. Ore Geology Reviews, 2015. **69**: p. 417-561.

8. Bulatovic, S.M., *Chapter 31 - Beneficiation of Zircon Containing Ores*, in *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice*, S.M. Bulatovic, Editor. 2015, Elsevier: Amsterdam. p. 91-105.
9. Jordens, A., P.Y. Cheng, and K.E. Waters, *A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals*. *Minerals Engineering*, 2013: p. 97–114.
10. Celik, M.S., I. Can, and R.H. Eren, *Removal of titanium impurities from feldspar ores by new flotation collectors*. *Minerals Engineering*, 1998. **11**(12): p. 1201-1208.
11. Abaka-Wood, G.B., J. Addai-Mensah, and W. Skinner, *A study of selective flotation recovery of rare earth oxides from hematite and quartz using hydroxamic acid as a collector*. *Advanced Powder Technology*, 2018. **29**(8): p. 1886-1899.
12. Antti, B.-M. and E.J.M.E. Forsberg, *Pulp chemistry in industrial mineral flotation. Studies of surface complex on calcite and apatite surfaces using FTIR spectroscopy*. 1989. **2**(2): p. 217-227.
13. Lu, Y., et al., *Oleate adsorption at an apatite surface studied by ex-situ FTIR internal reflection spectroscopy*. 1998. **202**(2): p. 462-476.
14. Marinakis, K. and H.J.I.j.o.m.p. Shergold, *The mechanism of fatty acid adsorption in the presence of fluorite, calcite and barite*. 1985. **14**(3): p. 161-176.
15. Miller, J., M.J.P.o.t.R.A.i.M.S. Misra, and M. Technology, *The hydrophobic character of semi-soluble salt minerals with oleate as collector*. 1985. **50**.
16. Miller, J.D., W.-H. Jang, and J.J.J.L. Kellar, *Comments on "Nature and Structure of Adsorption Layer on Apatite Contacted with Oleate Solution. I. Adsorption and Fourier Transform Infrared Reflection Studies"*. 1995. **11**(8): p. 3272-3274.
17. Rao, K.H., et al., *Mechanism of oleate interaction on salt-type minerals: V. Adsorption and precipitation reactions in relation to the solid/liquid ratio in the synthetic fluorite—sodium oleate system*. 1991. **145**(2): p. 330-348.
18. Filippova, I.V., et al., *Synergetic effect of a mixture of anionic and nonionic reagents: Ca mineral contrast separation by flotation at neutral pH*. *Minerals Engineering*, 2014. **66-68**: p. 135-144.
19. Anderson, D.C.D., P. R. Taylor, and C. G. Anderso, *Rare Earth Flotation Fundamentals: A Review*. *American Journal of Engineering Research (AJER)*. **6**: p. 155-166.

20. Satur, J.V., et al., *Flotation of rare earth minerals from silicate–hematite ore using tall oil fatty acid collector*. Minerals Engineering, 2016. **89**: p. 52-62.
21. Chi, R., et al. *Beneficiation of rare earth ore in china*. in *Light Metals 2001 as held at the 130 th TMS Annual Meeting*. 2001.
22. Serra, J.L., et al., *Alternative sources of oils and fats from Amazonian plants: Fatty acids, methyl tocols, total carotenoids and chemical composition*. Food Res Int, 2019. **116**: p. 12-19.
23. Albuquerque, R.O., et al., *Pilot Scale Direct Flotation of a Phosphate Ore with Silicate-Carbonate Gangue*. Procedia Engineering, 2012. **46**: p. 105-110.
24. da Silva, K.L.C., et al., *Chemical composition and acaricidal activity of essential oils from two species of the genus Bauhinia that occur in the Cerrado biome in Brazil*. Journal of Essential Oil Research, 2020. **32**(1): p. 23-31.
25. Flores, J.A., et al., *Inventory data on Brazilian Amazon' s non-wood native biomass sources for bioenergy production*. 2018. **20**: p. 1935-1941.
26. Urzedo, D.I., et al., *A global production network for ecosystem services: The emergent governance of landscape restoration in the Brazilian Amazon*. 2020. **61**: p. 102059.
27. da Silva Costa, D., *Uso de óleos vegetais amazônicos na flotação de minérios fosfáticos*. 2012.
28. de Carvalho, J.A.E., et al., *Selective flotation of apatite from micaceous minerals using patauá palm tree oil collector*. 2020. **156**: p. 106474.
29. Oliveira, P.d., et al., *Apatite flotation using pataua palm tree oil as collector*. Journal of Materials Research and Technology, 2019. **8**(5): p. 4612-4619.
30. Vieira, M., et al. *Flotação de calcita a partir de óleos vegetais regionais saponificados como agentes coletores*. in *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*. 2005.
31. Buckley, A.N., et al., *Mechanism of mixed dithiophosphate and mercaptobenzothiazole collectors for Cu sulfide ore minerals*. Minerals Engineering, 2017. **109**: p. 80-97.
32. Silva, J.C., et al., *Reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content of foyaite by flotation and magnetic separation for ceramics production*. Journal of Materials Research and Technology, 2019. **8**(5): p. 4915-4923.

33. Viana, P.R.d.M., et al., *Adsorção de misturas de coletores em silicatos*. 2006. **59**: p. 421-425.
34. Lovell, V. *Froth characteristics in phosphate flotation*. 1976. Mintek.
35. Xu, Y., et al., *Flotation and co-adsorption of mixed collectors octanohydroxamic acid/sodium oleate on bastnaesite*. Journal of Alloys and Compounds, 2020. **819**: p. 152948.
36. Amazonoil The Rainforest Company. *Pracaxi (Pentaclethra macroloba)*. 2021; Available from: <https://www.amazonoil.com.br/>.
37. Heppard, E.P., et al., *Developmental and growth temperature regulation of two different microsomal [omega]-6 desaturase genes in soybeans*. 1996. **110**(1): p. 311-319.
38. Wang, Y., et al., *Flotation separation of diaspore from aluminosilicates using commercial oleic acids of different iodine values*. International Journal of Mineral Processing, 2017. **168**: p. 95-101.
39. Lédo, P., et al., *Flotação de Calcita utilizando óleos vegetais regionais saponificados*. 2004. **2**: p. 61-68.
40. M.E.S. Mirghania, Y.B.C.M., \*, S. Jinapb, B.S. Baharina, and J. Bakara, *FTIR Spectroscopic determination of soap in refined vegetable oils*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2002. **79**.
41. Wang, L., et al., *Selective separation of hematite from quartz with sodium oleate collector and calcium lignosulphonate depressant*. Journal of Molecular Liquids, 2021. **322**.
42. Cao, Q., et al., *A mixed collector system for phosphate flotation*. 2015. **78**: p. 114-121.
43. Heyes, G.W., et al., *Review of flotation of feldspar*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2012. **121**(2): p. 72-78.
44. Zhang, Y., et al., *Systematic review of feldspar beneficiation and its comprehensive application*. Minerals Engineering, 2018. **128**: p. 141-152.
45. Anderson, C.D., P.R. Taylor, and C.G. Anderson, *Rare Earth Flotation Fundamentals: A Review*. American Journal of Engineering Research (AJER), 2017.

46. Cheng, T.-W., et al., *The surface properties and flotation behaviour of xenotime*. 1994. **7**(9): p. 1085-1098.
47. Zhang, Y. and C. Anderson, *A comparison of sodium silicate and ammonium lignosulfonate effects on xenotime and selected gangue mineral microflotation*. Minerals Engineering, 2017. **100**: p. 1-8.
48. Rao, K.H. and K. Forssberg, *Interactions of anionic collectors in flotation of semi-soluble salt minerals*, in *Innovations in flotation technology*. 1992, Springer. p. 331-356.
49. Moudgil, B.M. and R. Chanchani. *Beneficiation of complex phosphate ores from South Florida by two stage conditioning process*. in *Proceedings*. 1985.
50. Anderson<sup>1</sup>, Y.Z.C., *Surface Chemistry and Microflotation of Xenotime and Selected Gangue Minerals Using Octanohydroxamic Acid as the Collector*. The Minerals, Metals & Materials Society (TMS) 2016.
51. Cheng, T.-W., P. Holtham, and T.J.M.e. Tran, *Froth flotation of monazite and xenotime*. 1993. **6**(4): p. 341-351.
52. Ananthapadmanabhan, K. and P. Somasundaran *Solution chemistry of surfactants and the role of it in adsorption and froth flotation in mineral-water systems*. 1979.
53. Ananthpadmanabhan, K., P. Somasundaran, and T.J.T.A. Healy, *Chemistry of oleate and amine solutions in relation to flotation*. 1979. **266**: p. 2003-2009.
54. Antti, B.-M. and E.J.M.E. Forssberg, *Pulp chemistry in calcite flotation. Modelling of oleate adsorption using theoretical equilibrium calculations*. 1989. **2**(1): p. 93-109.
55. Moudgil, B.M., H. Soto, and P. Somasundaran, *Adsorption of surfactants on minerals*, in *Reagents in mineral technology*. 2018, Routledge. p. 79-104.
56. Cheng, T.-W., P.N. Holtham, and T. Tran, *Froth flotation of monazite and xenotime*. Minerals Engineering, 1993. **6**(4): p. 341-351.
57. Hanumantha Rao, K.J.D.i.M.P., Proc. XVIth Int. Miner. Process. Congr., *Studies on the adsorption of oleate from aqueous solution onto apatite*. 1988. **10**: p. 625-639.
58. McFadzean, B., T. Marozva, and J.J.M.E. Wiese, *Flotation frother mixtures: Decoupling the sub-processes of froth stability, froth recovery and entrainment*. 2016. **85**: p. 72-79.

59. Tan, S.N., et al., *Foaming of polypropylene glycols and glycol/MIBC mixtures*. 2005. **18**(2): p. 179-188.
60. Bradshaw, D., Harris, PJ, C.J.J.o.t.S.A.I.o.M. O'Connor, and Metallurgy, *Synergistic interactions between reagents in sulphide flotation*. 1998. **98**(4): p. 189-193.
61. Jiang, H., et al., *Synergistic adsorption and flotation of new mixed cationic/nonionic collectors on muscovite*. 2017. **7**(5): p. 74.
62. Rao, K.H., et al., *Mixed anionic/non-ionic collectors in phosphate gangue flotation from magnetite fines*. 2011. **4**(1).
63. Anderson, Y.Z.C., *Surface Chemistry and Microflotation of Xenotime and Selected Gangue Minerals Using Octanohydroxamic Acid as the Collector*. The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), 2016.
64. TA-WUI CHENG, P.N.H.a.T.T., *FROTH FLOTATION OF MONAZITE AND XENOTIME*. Centre for Minerals Engineering, 1993. **6**.
65. Zhang, Y., et al., *Systematic review of feldspar beneficiation and its comprehensive application*. 2018. **128**: p. 141-152.
66. Abaka-Wood, G.B., J. Addai-Mensah, and W. Skinner, *A study of flotation characteristics of monazite, hematite, and quartz using anionic collectors*. International Journal of Mineral Processing, 2017. **158**: p. 55-62.
67. Fuerstenau, M.C. and K.N. Han, *Principles of mineral processing*. 2003: SME.
68. Jordens, A., et al., *Physicochemical aspects of allanite flotation*. 2014. **32**(5): p. 476-486.
69. Laajalehto, K., I. Kartio, and E.J.I.J.o.M.P. Suoninen, *XPS and SR-XPS techniques applied to sulphide mineral surfaces*. 1997. **51**(1-4): p. 163-170.
70. Wang, Z., et al., *Effect of dissolved fluorite and barite species on the flotation and adsorption behavior of bastnaesite*. Separation and Purification Technology, 2020. **237**: p. 116387.
71. Kloprogge, J.T., B.J.J.S.A.P.A.M. Wood, and B. Spectroscopy, *Chemical bonding and electronic structures of microcline, orthoclase and the plagioclase series by X-ray photoelectron spectroscopy*. 2015. **137**: p. 711-716.
72. Gong, B., et al., *Differential regulation of phenanthrene biodegradation process by kaolinite and quartz and the underlying mechanism*. 2018. **349**: p. 51-59.

73. Wang, J., et al., *Natural albite as a novel solid basic catalyst for the effective synthesis of biodiesel: Characteristics and performance*. 2017. **141**: p. 1650-1660.
74. Sahoo, H., et al., *Flotation of quartz using ionic liquid collectors with different functional groups and varying chain lengths*. 2016. **95**: p. 107-112.
75. Filippov, L., V. Severov, and I.J.I.J.o.M.P. Filippova, *Mechanism of starch adsorption on Fe–Mg–Al-bearing amphiboles*. 2013. **123**: p. 120-128.
76. Rafiuddin, M.R., E. Mueller, and A.P.J.T.J.o.P.C.C. Grosvenor, *X-ray Spectroscopic Study of the electronic structure of monazite-and xenotime-type rare-earth phosphates*. 2014. **118**(31): p. 18000-18009.
77. Gunasekaran, N., et al., *Surface characterization and catalytic properties of perovskite type solid oxide solutions, La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>BO<sub>3</sub> (B= Cr, Mn, Fe, Co or Y)*. 1996. **83**(1-2): p. 145-150.
78. Wu, H., et al., *Apoferitin-templated yttrium phosphate nanoparticle conjugates for radioimmunotherapy of cancers*. 2008. **8**(5): p. 2316-2322.
79. de Oliveira, P.S., *Caracterização do óleo de patauá e utilização para obtenção de um reagente coletor para a flotação de minério fosfático*. 2017.
80. Houot, R., et al. *Recovery of rare earth minerals, with emphasis on flotation process*. in *Materials Science Forum*. 1991. Trans Tech Publ.
81. Luo, J., X.J.M.P. Chen, and E. Metallurgy, *Research into the recovery of high-grade rare-earth concentrate from Baotou Complex iron ores, China*. 1984: p. 663-675.
82. Fuerstenau, D. and C. Pradip, *Mineral flotation with hydroxamate collectors*, in *Reagents in the minerals industry*. 1984, IMM London. p. 161-168.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As terras-raras ganharam grande destaque mundial devido seu papel estratégico no mercado tecnológico. Visando a descoberta de reagentes mais baratos e mais seletivos, o presente trabalho buscou avaliar a eficiência do coletor de pracaxi para a flotação seletiva entre a xenotima e seus principais minerais de ganga em depósitos graníticos: quartzo, microclima e albita. Composto majoritariamente de ácido oleico, linoleico e beênico, o óleo de pracaxi é um recurso renovável encontrado em abundância na região amazônica brasileira. Resultados encontrados no estudo indicaram que a sinergia dos ácidos encontrados em seu perfil possibilita grande recuperação seletiva da xenotima em dosagens reduzidas do coletor (5mg/L). O baixo consumo, considerando outros coletores tradicionais como o oleato de sódio e os valores de CMC e concentração pré-micelar do coletor de pracaxi, indica uma ação sinérgica dos sais de ácidos graxos que o compõem. A máxima seletividade na flotação da xenotima foi observada em pH alcalino (pH 9,0), na qual se observa a intensificação significativa da carga negativa da superfície (potencial zeta) da xenotima. Os dados de FTIR indicam que a interação entre o coletor e a superfície da xenotima é de natureza química, com a formação de carboxilato indicada pela presença da banda  $1545\text{ cm}^{-1}$ . Os minerais de ganga apresentaram baixa flotabilidade, sendo que essa pode ser atribuída à ativação da superfície por contaminação por Fe, indicado pela análise química e de superfície.

O presente trabalho contribui para o avanço das pesquisas sobre a flotação de um recurso de terras-raras importante no Brasil, propondo um coletor seletivo, a partir de uma fonte de matéria-prima renovável e processo de síntese de fácil execução. Além disso, são apresentadas e discutidas informações sobre as características do coletor e do seu mecanismo de ação, bem como possíveis obstáculos para a seletividade do reagente.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As informações obtidas nesta pesquisa podem ser enriquecidas e aprofundadas por meio das seguintes investigações:

- Estudo da influência da temperatura do sistema de flotação da xenotima e suas gangas;
- Realização de simulação computacional visando melhor compreensão sobre os efeitos sinérgicos dos coletores obtidos a partir de óleos vegetais;
- Realização de ensaio de cromatografia gasosa após a adsorção do coletor na superfície dos minerais, buscando caracterizar o processo de adsorção dos sais de ácidos graxos;
- Avaliação da flotabilidade dos demais minerais de ganga encontrados no depósito de Pitinga;
- Avaliação da recuperação da xenotima com o coletor de óleo de pracaxi em sistemas com a presença de minerais de ganga;
- Avaliação de potenciais depressores das gangas para beneficiar a flotação da xenotima.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANANTHAPADMANABHAN, K.; SOMASUNDARAN , P. Solution chemistry of surfactants and the role of it in adsorption and froth flotation in mineral-water systems. *In*. NY: Solution Chemistry of Surfactants, 1979.

ANANTHAPADMANABHAN, K.; SOMASUNDARAN , P. Solution chemistry of surfactants and the role of it in adsorption and froth flotation in mineral-water systems. 1979.

ANDERSON, C. D.; TAYLOR, P. R.; ANDERSON, C. G. Rare Earth Flotation Fundamentals: A Review. **American Journal of Engineering Research (AJER)**, 2017.

ANDERSON, D. C. D.; R. TAYLOR, P.; G. ANDERSON, C. Rare Earth Flotation Fundamentals: A Review. **American Journal of Engineering Research (AJER)**, 6, p. 155-166.

BA, W.; FINCH, J. **Froth Flotation**. *In*: Finch JA, Wills BA, eds. **Wills' Mineral Processing Technology**. 2016.

BARBOSA, J. **Lixiviação de um concentrado de xenotima**. 2001. -, Tese de Doutorado] Escola Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro ....

BARBOSA, J. P. **Lixiviação de um concentrado de xenotímia**. Rio de Janeiro. 2001.

BULATOVIC, S. **Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice: Volume 1: Flotation of Sulfide Ores**. 2007.

CGEE, C. d. G. e. E. E.-. **Usos e aplicações de Terras-raras no Brasil:2012-2030**. Brasília: 2013.

CHELGANI, S. C.; RUDOLPH, M.; LEISTNER, T.; GUTZMER, J. *et al.* A review of rare earth minerals flotation: Monazite and xenotime. **International Journal of Mining Science and Technology**, 25, n. 6, p. 877-883, 2015/11/01/ 2015.

CHI, R., Xu, S., Zhu, G., Xu, J., Qiu, X. **Beneficiation of rare earth ore in china.** In **Metals, Light**. 2001.

DA SILVA COSTA, D. Uso de óleos vegetais amazônicos na flotação de minérios fosfáticos. 2012.

DE CARVALHO, J. A. E.; BRANDÃO, P. R. G.; HENRIQUES, A. B.; DE OLIVEIRA, P. S. *et al.* Selective flotation of apatite from micaceous minerals using patauá palm tree oil collector. 156, p. 106474, 2020.

DE OLIVEIRA, P. S. Caracterização do óleo de patauá e utilização para obtenção de um reagente coletor para a flotação de minério fosfático. 2017.

Diário Oficial da União - Seção 1. *In*, 2005. v. 184, p. 373-374.

ESPIRITU, E. R. L.; DA SILVA, G. R.; LARAC, F.; AZIZI, D. Flotation behavior and electronic simulations of rare earth minerals in the presence of dolomite supernatant using sodium oleate collector. **Journal of Rare Earths**, 2018.

FEDERAL, S. Terras-raras Estratégia para o futuro. **em discussao!**, 17, 4.

FERRON, C. J., Bulatovic, S.M., Salter, R.S.,. **Beneficiation of rare earth oxideminerals.** 1991.

FILHO, P. C. d. S.; SERRA, O. A. Terras-raras no Brasil: Histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, 37, p. 753-760, 2014.

FUERSTENAU; JAMESON, G. J.; YOON, R.-H. **Froth Flotation: A Century of Innovation**. 2007.

GERDEL, M.; SMITH, R. The role of lignin sulfonate in flotation of bastnasite from barite. *In: Rare Earths, Extraction, Preparation and Applications*, 1988.

GOONAN, T. G. **Rare earth elements: End use and recyclability**. US Department of the Interior, US Geological Survey Reston, 2011.

GRUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths. **International Materials Reviews**, p. 197-248, 2005.

GSCHNEIDNER JR, K. A. J. M. M. The rare earth crisis—the supply/demand situation for 2010–2015. 6, n. 2, p. 32-37, 2011.

GSCHNEIDNER, K. A. The Rare Earth Crisis—The Supply/Demand\_Situation for 2010–2015 **Material Matters** 6, 2018.

GUIMARAES, R. C.; ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C. p. 199-204, 2005.

GUNSTONE, F. **The chemistry of oils and fats: sources, composition, properties and uses**. John Wiley & Sons, 2009. 1405150025.

GUSTONE, F. D. **The chemistry of oils fats - Sources, Composition, Properties and Uses**. p. 1 - 35. 2004.

HOUOT, R.; CUIF, J. P.; MOTTOT, Y.; SAMAMA, J.C. **Recovery of rare earth minerals**. 1991.

INTERIOR, U. S. D. o. t.; SURVEY, U. S. G. **MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2019**. 2019.

IRENA. REthinking energy 2017: Accelerating the global energy transformation. **International Renewable Energy Agency**, 2017.

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

JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering**, 41, p. 97-114, 2013/02/01/ 2013.

KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. **Journal of Alloys and Compounds**, 408-412, p. 1339-1343, 2006.

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

LAUREIRO, F. E. d. V. L. Terras-Raras no Brasil - Depósito, recursos identificados, reservas. *In: Terras-raras I - Centro de Tecnologia Mineral II*, 1994. p. 189.

LIMA, P. C. R. **Terras-raras: Elementos estratégicos para o Brasil**. Consultoria Legislativa. 2012.

LOUREIRO, F. E. L.; SANTOS, R. L. C. d. O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras. : CETEM/MCTI 2013.

MARINHO, D. Y.; ESPINOSA, J. W. M.; SILVA, A. C. Os elementos Terras Raras e seu papel em uma sociedade sustentável. **Simpósio de Engenharia de Produção - Universidade Federal de Goiás**, Agosto

NELSON, D. L.; COX, M. Lehninger Princípios da Bioquímica. *In: : Sarvier*, 2002.

NELSON, D. L.; COX, M. M. Leninger princípios de bioquímica. *In: Leninger princípios de bioquímica*, 2002. p. 975-975.

OLIVEIRA, P. S. d. **Caracterização do óleo de patauá e utilização para obtenção de um reagente coletor para a flotação de minério fosfático** Belo Horizonte. 2017.

OVERSTREET, W. C. **The Geological Survey Professional Paper**, 530, 1967.

OZBAYOGLU, G.; UMIT, A. Beneficiation of bastnaesite by a multi-gravity separator. **Journal of Inorganic and Organometallic Chemistry** 2000.

PEREIRA, C. A., & A.E.C. Peres. Flotation concentration of a xenotime pre-concentrate. **Minerals Engineering**, 1997.

PEREIRA, C. A.; PERES, A. E. C. Flotation concentration of a xenotime pre-concentrate. **Minerals Engineering**, 10, n. 11, p. 1291-1295, 1997/11/01/ 1997.

PRADIP, F. D.; FUERSTENAU, D. J. I. J. o. M. P. The role of inorganic and organic reagents in the flotation separation of rare-earth ores. 32, n. 1-2, p. 1-22, 1991.

PRICE, M. **Rare Earths Metals**. 2021.

R, R. P.; STENIUS, P. Solution chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector. *In*, 1985.

REN, J.; SONG, S.; LOPEZ-VALDIVIESO, A.; LU, S. J. I. J. o. M. P. Selective flotation of bastnaesite from monazite in rare earth concentrates using potassium alum as depressant. 59, n. 3, p. 237-245, 2000.

RESENDE, I. D. P. d. **As atividades da Taboca e seus planos em relação às terras-raras de Pitinga**. 2013.

ROCIO, M. A. R.; DA SILVA, M. M.; DE CARVALHO, P. S. L.; CARDOSO, J. G. Terras raras: situação atual e perspectivas. **BNDES Setorial** 35, 2012.

SECRETARIA DE GEOLOGIA, M. e. T. M.-S. Plano Nacional de Mineração 2030\_Geologia, Mineração e Transformação Mineral. **Ministério das Minas e Energia** – MME maio 2011.

STAUFFER, C. E. Functional properties of fats and oils. *In: Fats and Oils*, 1996. p. 1-14.

WANG, Y.; FENG, Y.; ZHANG, Q.; LU, D. *et al.* Flotation separation of diaspore from aluminosilicates using commercial oleic acids of different iodine values. **International Journal of Mineral Processing**, 168, p. 95-101, 2017/11/10/ 2017.

XU, Y.; XU, L.; WU, H.; WANG, Z. *et al.* Flotation and co-adsorption of mixed collectors octanohydroxamic acid/sodium oleate on bastnaesite. **Journal of Alloys and Compounds**, 819, p. 152948, 2020/04/05/ 2020.

ZEPT, V. Rare Earth Elements-Springer Theses. : Springer-Verlag: Berlin 2013a.

ZEPT, V. Rare Earth Elements - Springer Theses. **Springer-Verlag**, 2013b.

ZHANG, W.; HONAKER , R.; GROppo , J. Flotation of monazite in the presence of calcite part I: Calcium ion effects on the adsorption of hydroxamic acid. 2014.

ZHANG, X.; MILLER , J.; DU, H.; WANG, X. **Surface chemistry considerations in the flotation of rare-earth and other semisoluble salt minerals.** 2013.