

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

Tese de Doutorado

**ESTUDO ELETROCINÉTICO E DE FLOTABILIDADE DO  
PIROCLORO COM COLETORES ANIÔNICOS E CATIÔNICO  
NA PRESENÇA DE ÍONS DE CÁLCIO E MAGNÉSIO**

André Luiz Alvarenga Santos

Orientadora: Prof<sup>ª</sup> Dra. Sônia Denise Ferreira Rocha

Belo Horizonte

Julho/2023

André Luiz Alvarenga Santos

**ESTUDO ELETROCINÉTICO E DE FLOTABILIDADE DO  
PIROCLORO COM COLETORES ANIÔNICOS E CATIÔNICO  
NA PRESENÇA DE ÍONS DE CÁLCIO E MAGNÉSIO**

Tese 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 para obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Tecnologia Mineral

Orientadora: Profa. Dra. Sônia Denise Ferreira Rocha

Belo Horizonte  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia

2023

S237e

Santos, André Luiz Alvarenga.

Estudo eletrocinético e de flotabilidade do pirocloro com coletores aniônicos e catiônico na presença de íons cálcio e magnésio [recurso eletrônico] / André Luiz Alvarenga Santos. - 2023.

1 recurso online (190 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Sônia Denise Ferreira Rocha.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 183-190.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses.  
3. Nióbio - Teses. 4. Água - Reutilização - Teses. 5. Lixiviação - Teses.  
6. Eletrólitos - Teses. 7. Adsorção - Teses. 8. Termodinâmica - Teses.  
9. Superfície - Teses. I. Rocha, Sônia Denise Ferreira. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 622(043)



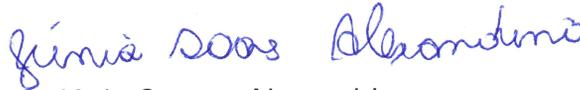
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de  
Minas



A tese intitulada "**Estudo Eletrocinético e de Flotabilidade do Pirocloro com Coletores Aniônicos e Catiônico na Presença de Íons Cálcio e Magnésio**", área de concentração: Tecnologia Mineral, apresentada pelo candidato **André Luiz Alvarenga Santos**, para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

  
Dra. Sônia Denise Ferreira Rocha  
Orientadora (UFMG)

  
Dra. Andréia Bicalho Henriques  
(UFMG)

  
Dra. Júnia Soares Alexandrino  
(UEMG)

  
Dra. Kelly Cristina Ferreira  
(UFSudeste/MG)

  
Dra. Ana Cláudia Franca Gomes  
(UFMT)

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

Belo Horizonte, 05 de julho de 2023

*À minha sobrinha,  
Maria Cecília*

## AGRADECIMENTOS

À Deus pela iluminação, coragem e perseverança que nos permite avançar rumo ao conhecimento técnico.

Aos meus pais, Luiz Carlos e Maria Dilse, e à minha irmã, Ana Carla, que mesmo a distância acompanharam o desenvolvimento deste trabalho.

À minha sobrinha, Maria Cecília, que está chegando junto com esse trabalho e foi a motivação a mais para finalizá-lo.

À minha orientadora, professora e amiga, Sônia Denise Ferreira Rocha pelo acolhimento, apoio, atenção, entusiasmo, encorajamento, comprometimento, dedicação, auxílio, amizade e pelas oportunidades proporcionadas ao longo desses anos de convivência que contribuíram de forma decisiva para meu aprendizado e crescimento profissional e pessoal.

Aos profissionais do CIT/SENAI, Luiz Cláudio, Isabela Lopes, André Faria, Linus Pauling, Ana Carolina e em especial a Dra. Mariana Botelho Barbosa, por ter disponibilizado sua equipe para realizar os estudos iniciais de potencial zeta.

Ao professor Carlos Alberto Pereira e a Dra. Francielle Câmara Nogueira por permitirem o uso do Laboratório de Flotação do DEMIN/UFOP para realização dos estudos de potencial zeta.

Ao professor Wander Luiz Vasconcelos e a Dra. Debora Guimarães da Silva pelo suporte com as análises no Laboratório de Materiais Cerâmicos (DEMET/UFMG).

Ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais, em especial ao Dr. Itamar Delbem, ao Me. Marcelo de Souza e ao técnico William Soares, pelo suporte técnico na preparação da amostra e pelas análises de MLA.

Ao meu aluno de iniciação científica Robert Mayrink pelo apoio na condução das atividades iniciais desse trabalho.

Aos amigos do Grupo de Pesquisa em Processamento Mineral e Meio Ambiente, Elbert e Cássia, Giovanni e Isabel pelas ideias, discussões e oportunidades para crescimento e desenvolvimento pessoal e profissional, e pelas playlists musicais ecléticas e intermináveis que contribuíram para os dias atarefados no Laboratório de Água na Mineração (DEMIN/UFMG).

Aos integrantes do Projeto CNPQ 408563/2022-2 - Strategic Nb 41 da chamada Chamada CNPq/MCTI/FNDCT nº 23/2022 – Implementação do Programa de PD em Nióbio (Inovanióbio), pelas contribuições e audições prévias à apresentação deste trabalho.

À minha amiga, Dra. Ana Cláudia Franca Gomes, que mesmo estando em Mato Grosso, se fez presente nessa jornada, ora me chamando em período laboral, ora me pedindo para revisar algo, e o mais importante deixando essa jornada leve, acolhendo e compartilhando assuntos pessoais e incentivando a finalização do trabalho com um “Avemaria! Caba isso logo, meu filho!”.

Aos professores do programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas pelo conhecimento transmitido, discussões e contribuições para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos colegas do Centro de Pesquisa Professor Manoel Teixeira da Costa (CPMCT/IGC/UFMG), Jhonny, Stênio, Tatiane, Carlos, Denise, Hélivio, Igor, Willian e Bruno e ao ex-diretor do CPMTC, Prof. Tiago Novo, por compreender o pedido de remoção e ser flexível durante o trabalho.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG que acompanharam, contribuíram e incentivaram o desenvolvimento deste trabalho, em especial aos chefes do departamento, Profa. Andreia Bicalho e Prof. Roberto Galery, que me acolheram durante a remoção do CPMTC/IGC/UFMG para o DEMIN/EE/UFMG.

Aos servidores técnicos de laboratório e administrativo do Departamento de Engenharia de Minas e do Departamento de Engenharia Metalúrgica pelo suporte administrativo, técnico, pelo cafezinho com torradas e pelas conversas na copa durante essa jornada, em especial à equipe do DEMIN/UFMG, Cláudia Maria, Carla Patrícia, Giselle Pantuza, João Vitor, Alberto Lúcio e Ricardo Magalhães.

Aos membros da banca por aceitarem participar da avaliação deste trabalho, pelas contribuições valiosas propostas e por se disponibilizarem a estar presente no dia da defesa da tese.

À FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro aos laboratórios utilizados.

## RESUMO

O reuso de água se impõe na indústria mineral, entretanto, a sua recirculação afeta as características físico-químicas da água de processo. O foco deste trabalho é a investigação da alteração do potencial zeta do pirocloro na presença de eletrólitos e a avaliação de sua flotabilidade com coletores aniônicos e catiônico em um cenário de reuso de água. Uma amostra de concentrado de minério de nióbio com presença de finos ( $-38\mu\text{m} < 2,5\%$ ) e composta por 61,8% ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), 16,5% ( $\text{CaO}$ ), 7,19% ( $\text{TiO}_2$ ), 6,30% ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), tendo o pirocloro como mineral portador de Nb e teor de 91,9% foi utilizada nesse trabalho. Métodos de dessorção por solventes com diferentes polaridades, lixiviação ácida e tratamento térmico foram utilizados para purificação/desativação da superfície hidrofobizada da amostra. A associação de lixiviação ácida ( $\text{HCl}$  0,1mol/L,  $70^\circ\text{C}$ , 120min, 20g/L e 300rpm) e tratamento térmico ( $300^\circ\text{C}$ , 120min e 5g/cadinho) reduziu a flotabilidade da amostra em 94% o que foi considerado adequado para estudos fundamentais. Medidas de potencial zeta foi avaliado na presença de Ca e Mg associados a íons cloreto e sulfato, em uma ampla faixa de concentração, e combinadas com simulação termodinâmica no PHREEQC para determinação da especiação dos sistemas. Íons Ca e Mg alteram a curva potencial zeta do pirocloro sem provocar alterações no  $\text{pH}_{\text{PIE}}$  que ocorre entre 2,9 e 3,1. A formação de precipitados de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e de hidroxicomplexos dos metais contribuem para a reversão do potencial zeta da amostra. Abaixo do limite de solubilidade dos sais de Ca e Mg, o potencial zeta independe dos ânions de origem dos cátions metálicos. Estudos de microflotação foram realizados com a amostra  $-212+53\mu\text{m}$  em tubo de Hallimond de 370mL utilizando os coletores Acetadamin T50 (amina – 3,125-50mg/L), Aero 6493 (hidroxamato 12,5-200mg/L), Aero 845 (sulfosuccinato, 3,125-50mg/L) e NaOL (ácido graxo, 12,5-200mg/L) na presença e ausência de eletrólitos (200mg/L Ca e 100mg/L Mg). Os pH's 2; 3,1; 6 e 10 foram selecionados para a microflotação por representarem regiões distintas na curva de potencial zeta do pirocloro. Adotou-se os tempos de condicionamento de 3 min (eletrólito/água destilada), 3 min (coletor) e 1 min (coleta) e aplicou-se vazão de  $\text{N}_2$  de 20mL/min. Em pH 2 a presença do eletrólito eleva a flotabilidade de 60 para 80% com a amina (25mg/L). Em contrapartida, em pH's superiores o eletrólito é prejudicial à flotabilidade para concentração do coletor inferior a 6,25mg/L. A redução de COT e NT e as bandas  $1365\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ),  $1280\text{cm}^{-1}$  e  $1216\text{cm}^{-1}$  (C-N alifático) no FTIR evidenciam a presença do coletor na amostra. O eletrólito é deletério à flotabilidade de pirocloro com Aero 6493 e requer

concentrações mais elevadas para se atingir os mesmos patamares obtidos na ausência de Ca e Mg. O surgimento da banda  $970\text{cm}^{-1}$  e o deslocamento da banda  $1378$  para  $1365\text{cm}^{-1}$  sugere a formação de ligações químicas envolvendo C-O, N-O e OH de NOH. O coletor a base de sulfosuccinato apresenta melhor desempenho na presença de eletrólitos em pH 2 e 3,1 elevando a flotabilidade 60-70% para 90%. Entretanto, em pH 6 e 10 não houve flotação e não foram observadas alterações no FTIR na região das sulfonas e dos sulfóxidos que evidenciassem a adsorção química do coletor. O pH 6 é considerado ótimo para a flotabilidade de pirocloro com NaOL. A precipitação de CaOL (pH 10) reduz a flotabilidade de 85% para 52% (100mg/L). Contudo, a repulsão eletrostática entre o oleato e a superfície do pirocloro, na ausência de eletrólito reduz a flotabilidade do pirocloro de 67% para 26% (100mg/L). O surgimento das bandas 1572 e 1536 como desdobramento da banda  $1559\text{cm}^{-1}$  que representa alongamento assimétrico  $-\text{COO}^-$ , sugere o mecanismo de adsorção química do coletor no pirocloro.

**PALAVRAS-CHAVES:** nióbio; PHREEQC; coletor aniônico; purificação/desativação de superfície; potencial zeta; adsorção

Electrokinetic and flotability studies of pyrochlore with anionics and cationic collectors in the presence of calcium and magnesium ions

**ABSTRACT**

The water reuse is mandatory in mineral industry. However, water recirculation modifies the physicochemical characteristics of process water. The focus of this doctoral thesis is to investigate the variation of the pyrochlore zeta potential in the presence of electrolytes as well as to evaluate its flotability using anionics and cationic collectors in the water reuse scenario. A Nb ore concentrate with 91.9% of pyrochlore grade was used in this thesis. This sample contains small amount of fine particles ( $-38\mu\text{m} < 2.5\%$ ) and is composed by 61.8%(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 16.5%(CaO), 7.19%(TiO<sub>2</sub>), 6.30%(Na<sub>2</sub>O). Methods of solvent desorption in wide range of polarity, acid leaching and heat treatment were used for purification/de-activation of the hydrophobized surface of the sample. The association of acid leaching (HCl 0.1mol/L, 70°C, 120min, 20g/L and 300rpm) and heat treatment (300°C, 120min and 5g/crucible) reduced the sample's flotability by 94% that was considered suitable for the fundamental studies. The zeta potential was evaluated in the presence of Ca and Mg ions from Cl and SO<sub>4</sub> sources in a wide range of concentration, associated to thermodynamic simulations in PHREEQC for aqueous ions speciation. Ca and Mg ions modified the zeta potential curve of the pyrochlore without causing any changes in the pH<sub>PIE</sub>, which occurs between 2.9 to 3.1. Mg(OH)<sub>2</sub> precipitate formation was associated to metal hydroxycomplexes that contributed to the zeta potential reversal of the sample. Below the Ca and Mg salt solubilities, the zeta potential is independent of the source of metal cations. Microflotation studies were performed with the  $-212+53\mu\text{m}$  sample in a 370mL modified Hallimond tube for Acetadamin T50 (amine – 3.125-50mg/L), Aero 6493 (hydroxamate 12.5-200mg/L), Aero 845 (3.125-50mg/L) and NaOL (fatty acid, 12.5-200mg/L) in the presence and absence of electrolytes (200mg/L Ca and 100mg/L Mg). The pH 2; 3.1; 6 and 10 were selected by representing distinct regions of zeta potential curve. Conditioning times of 3 min (electrolyte/distilled water) and 3 min (collector) were used and the microflotation tests were carried out for 1 min in N<sub>2</sub> flow of 20mL/min. At pH 2 the electrolyte presence increased the flotability from 60 to 80% in amine collector (25mg/L). On the other hand, for lower collector concentrations ( $<6.25\text{mg/L}$ ), the flotability of pyrochlore was

reduced in the presence of electrolyte. The TOC and TN reduction and the presence of  $1365\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ),  $1280\text{cm}^{-1}$  and  $1216\text{cm}^{-1}$  (aliphatic C-N) bands in FTIR evidenced the Acetadimin T50 adsorption. The presence of electrolyte was deleterious to the flotability of pyrochlore with the Aero 6493 and higher concentrations were required to reach the same level of flotability. The advent of  $970\text{cm}^{-1}$  and the displacement of the band from  $1378$  to  $1365\text{cm}^{-1}$  suggested the adsorption of collector forming chemical bonds relating to C-O, N-O and OH bonds of N-OH. The sulfosuccinate-based collector exhibited a better performance in the presence of electrolytes at pH 2 and 3.1, raising the pyrochlore flotability from 60-70% to 90%. However, the flotability was not observed at pH 6 and 10, neither any alteration at sulfone and sulfoxide zones in FTIR. The pH 6 is considered optimal for the flotability of pyrochlore with NaOL. In the presence of electrolyte, the CaOL precipitation at pH 10 reduced the flotability from 85 to 52% (100mg/L), however, in its absence, the electrostatic repulsion between the oleate and the pyrochlore surface, justify a drop down in the flotability from 67 to 26% at 100mg/L. FTIR bands at  $1572$  and  $1536\text{cm}^{-1}$  as a split of the  $1559\text{cm}^{-1}$  band associated to asymmetric stretch of  $-\text{COO}^-$ , structure suggested a chemical adsorption mechanism of NaOL in pyrochlore.

**KEYWORDS:** niobium; PHREEQC; anionic collector; purification/de-activation of surface, zeta potential; adsorption.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 – Trecho do fluxograma simplificado do circuito de flotação de pirocloro da planta de Catalão, GO (A) e de Araxá, MG (B) (Adap. SILVA <i>et al.</i> , 2017; Adap. GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015). .....	29
Figura 4.2 – Distribuição granulométrica da amostra de concentrado de minério de nióbio: (A) Distribuição completa, (B) Distribuição -38 $\mu$ m. ....	42
Figura 4.3 – Difratoograma de raios-X de amostra de concentrado de minério de nióbio <i>in natura</i> . ....	46
Figura 4.4 – Identificação de fases através de <i>Mineral Liberation Analysis</i> para amostra <i>in natura</i> de concentrado de minério de nióbio. ....	47
Figura 4.5 – Identificação de fases através de <i>Mineral Liberation Analysis</i> para amostra -212+53 $\mu$ m de concentrado de minério de nióbio. ....	48
Figura 4.6 – Identificação de fases através de <i>Mineral Liberation Analysis</i> para amostra -38 $\mu$ m de concentrado de minério de nióbio.....	49
Figura 4.7 – Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) de amostra de concentrado de pirocloro <i>in natura</i> . ....	51
Figura 4.8 – Análise de infravermelho para coletor Acetadiamin T50, do concentrado de pirocloro inicial (sem tratamento) e após os tratamentos para as faixas granulométricas -38 $\mu$ m (A) e -212+53 $\mu$ m (B). ....	53
Figura 4.9 – Carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) no licor do concentrado de pirocloro tratadas com dessorção ácida. (A) -38 $\mu$ m, (B) -212+53 $\mu$ m. .	54
Figura 4.10 – Evolução da lixiviação de Ca da amostra de concentrado de pirocloro. ...	55
Figura 4.11 – Amostras de concentrado de pirocloro -212+53 $\mu$ m antes (A) e após o tratamento térmico a 300°C (B) e 600°C (C). ....	57
Figura 4.12 – Flotabilidade do concentrado de pirocloro inicial após a dessorção por solvente, dessorção ácida, tratamento térmico e combinação dessas duas últimas técnicas. ....	58
Figura 5.1 – Modelo DCE de Gouy-Chapman com curva de potencial ( $\psi_{(x)}$ ) (Adap. BALTAR, 2021). ....	70
Figura 5.2 – Modelo DCE de Stern com curva de potencial ( $\psi_{(x)}$ ) (Adap. BALTAR, 2021). ....	71
Figura 5.3 – Modelo DCE de Stern-Grahame com curva de potencial ( $\psi_{(x)}$ ) (Adap. BALTAR, 2021). ....	72
Figura 5.4 – Modelo DCE de Stern-Grahame para adsorção super equivalente com curva de potencial ( $\psi_{(x)}$ ) (Adap. BALTAR, 2021). ....	73
Figura 5.5 – Mobilidade eletroforética de pirocloro, microclina e biotita em água de reuso e de pirocloro em água potável utilizando ácido fluorsilícico como modificador de pH (Adap. ESPINOSA-GOMEZ, FINCH e LAPLANTE, 1987). ....	80

Figura 5.6 – Curva de potencial zeta em função do pH para a amostra em estudo e de três referências da literatura (NI e LIU (2013); LIU <i>et al.</i> (2019); GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN (2021)).	89
Figura 5.7 – Potencial zeta do pirocloro em função do pH para os eletrólitos KCl, CaCl <sub>2</sub> e MgCl <sub>2</sub> com concentrações de 0,001mol/L.	92
Figura 5.8 – Especiação de Ca (A) e Mg (B) obtida por simulação termodinâmica em PHREEQC (Base de dados lnl.dat) para concentração total de CaCl <sub>2</sub> e MgCl <sub>2</sub> de 0,001mol/L.	93
Figura 5.9 – Imagens da tela de medida do potencial zeta. (A) Pirocloro em KCl 0,001mol/L; (B) Pirocloro em MgCl <sub>2</sub> 0,001mol/L pH 10; (C) Pirocloro em MgCl <sub>2</sub> 0,001mol/L pH 12; (D) MgCl <sub>2</sub> 0,001mol/L pH 8; (E) MgCl <sub>2</sub> 0,001mol/L pH 10 e (F) MgCl <sub>2</sub> 0,001mol/L pH 12.	94
Figura 5.10 – Imagens da tela de medida do potencial zeta. (D) CaCl <sub>2</sub> 0,001mol/L pH 8; (E) CaCl <sub>2</sub> 0,001mol/L pH 10; (F) CaCl <sub>2</sub> 0,001mol/L pH 12 e (D) Água destilada. ....	95
Figura 5.11 – Variação do potencial zeta em função do pH na presença de CaCl <sub>2</sub> a 0,0001; 0,001 e 0,01mol/L e KCl 0,001mol/L.	97
Figura 5.12 – Especiação de CaCl <sub>2</sub> obtida por simulação termodinâmica em PHREEQC (Base de dados lnl.dat) para diferentes concentrações: 0,0001mol/L (preto), 0,001mol/L (vermelho), 0,01mol/L (azul).	98
Figura 5.13 – Variação do potencial zeta em função do pH na presença de MgCl <sub>2</sub> a 0,0001; 0,001 e 0,01mol/L e KCl 0,001mol/L.	99
Figura 5.14 – Especiação de MgCl <sub>2</sub> obtida por simulação termodinâmica em PHREEQC (Base de dados lnl.dat) para diferentes concentrações: 0,0001mol/L (preto), 0,001mol/L (vermelho), 0,01mol/L (azul).	100
Figura 5.15 – Variação do potencial zeta em função do pH para diferentes forças iônicas resultantes do ânion utilizado na preparação da suspensão contendo Ca (A) e Mg (B).	101
Figura 5.16 – Especiação de Ca (A) e Mg (B) obtida por simulação termodinâmica em PHREEQC (Base de dados lnl.dat) para concentração total de CaSO <sub>4</sub> e MgSO <sub>4</sub> de 0,001mol/L.	104
Figura 5.17 – Potencial zeta de pirocloro na presença de eletrólitos Ca e Mg de fontes de cloreto em concentrações de 0,0001mol/L (A), 0,001mol/L (B) e 0,01mol/L (C). ...	105
Figura 5.18 – Especiação de Ca e Mg obtida por simulação termodinâmica em PHREEQC (Base de dados lnl.dat) para concentração de 0,0001mol/L de Ca e Mg (A), 0,001mol/L de Ca e Mg (B) e 0,01mol/L de Ca e Mg (C), com base de cloreto. ....	107
Figura 5.19 – Potencial zeta de pirocloro na presença de eletrólitos Ca e Mg de fontes de cloreto e sulfato em concentrações de 0,0001mol/L (A), 0,001mol/L (B) e 0,01mol/L (C).	109
Figura 5.20 – Especiação de Ca e Mg obtida por simulação termodinâmica em PHREEQC (Base de dados lnl.dat) para concentração de 0,001mol/L, com base em sulfato.	110

Figura 5.21 – Variação do potencial zeta com o pH em função da concentração dos eletrólitos e na alternância entre as fontes de Ca e Mg entre cloreto e sulfato: 0,0001mol/L (A), 0,001mol/L (B) e 0,01mol/L (C). .....	111
Figura 5.22 – Especificação de Ca e Mg obtida por simulação termodinâmica em PHREEQC (Base de dados llnl.dat) com alternância da fonte dos eletrólitos entre cloreto e sulfato para o sistema de 0,001mol/L CaCl <sub>2</sub> + 0,001mol/L MgSO <sub>4</sub> ou 0,001mol/L CaSO <sub>4</sub> + 0,001mol/L MgCl <sub>2</sub> . .....	112
Figura 5.23 – Curvas de potencial zeta na presença de 0,001mol/L (KCl) e de 200mg/L (Ca) e 100mg/L (Mg) com fonte de cloreto, sulfato e alternada entre cloreto e sulfato. ....	114
Figura 6.1 – Estrutura genérica do ácido hidroxâmico (A) e do quelato formado com metais (B). R – Cadeia carbônica, M – Metal. ....	125
Figura 6.2 – Estruturas dos sulfosuccinatos (A), oleato (B), compostos fosfônicos (C) e quinolinas (D). R – cadeia carbônica. ....	129
Figura 6.3 – Montagem do tubo de Hallimond. (A) Base do Tubo de Hallimond com porosidade 3; (B) Extensor de 20cm; (C) Coletor do Tubo de Hallimond; (D) Agitador magnético (Fisatom, 751); (E) Rotâmetro (Dwyer, 0-50mL/min); (F) Cronômetro (unilab); (G) Base para montagem. ....	135
Figura 6.4 – Potencial zeta de pirocloro em eletrólito indiferente KCl 0,001mol/L e em eletrólitos comuns à água de reuso (Ca 200mg/L e Mg 100mg/L). ....	139
Figura 6.5 – Flotabilidade de pirocloro com coletor Acetadiamin T-50 na presença e ausência de eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L de Mg). ....	140
Figura 6.6 – Estrutura química da Acetadiamin T50 (acetato de trimetilenodiamina de sebo). ....	141
Figura 6.7 – Flotabilidade de pirocloro com coletor Aero 6493 na presença e ausência de eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L de Mg). ....	143
Figura 6.8 – Flotabilidade de pirocloro com coletor Aero 845 na presença e ausência de eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L de Mg). ....	145
Figura 6.9 – Flotabilidade de pirocloro com coletor Oleato de sódio na presença e ausência de eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L de Mg). ....	147
Figura 6.10 – Solução de oleato de sódio 100mg/L na presença de 200mg/L Ca e 100mg/L Mg (A) pH 2,0, (B) pH 3,1 e (C) pH 10,0 e na ausência de eletrólito em (D) pH 2,0, (E) pH 3,1 (F) pH 10,0. ....	148
Figura 6.11 – Análise de Ca e Mg antes e após o contato de pirocloro com os coletores (Acetadiamin T50 – 25mg/L, Aero 6493 – 100mg/L, Aero 845 – 12,5mg/L, NaOL – 100mg/L) após o contato do pirocloro com o eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L Mg) em diferentes pH's. ....	150
Figura 6.12 - Análise de (A) carbono orgânico total (COT) e (B) nitrogênio total (NT) antes e após a adsorção de Acetadiamin T50 (25mg/L) em pirocloro para pH 2,0 e 10,0 sem e com eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L Mg). ....	152

Figura 6.13 - Análise de (A) carbono orgânico total (COT) e (B) nitrogênio total (NT) antes e após a adsorção de Aero 6493 (100mg/L) em pirocloro para pH 3,1 e 10,0 sem e com eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L Mg).....	153
Figura 6.14 – Análise de (A) carbono orgânico total (COT) e (B) nitrogênio total (NT) antes e após a adsorção de Aero 845 (12,5mg/L) em pirocloro para pH 3,1 e 10,0 sem e com eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L Mg).....	154
Figura 6.15 - Análise de carbono orgânico total (A) e nitrogênio total (B) antes e após a adsorção de NaOL (100mg/L) em pirocloro para pH 2,0 e 10,0 sem e com eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L Mg). .....	155
Figura 6.16 – Análise de nitrogênio total antes e após o contato do pirocloro com água destilada ou eletrólito em pH 2,0; 3,1 e 10,0. ....	156
Figura 6.17 – Potencial zeta de pirocloro antes e após o contato com os coletores Acetadamin T50 25mg/L (A), Aero 6493 100mg/L (B), Aero 845 12,5mg/L (C) e NaOL 100mg/L (D) na presença de 200 mg/L Ca e 100mg/L Mg (Ca e Mg) e de 0,001mol/L KCl (K). ....	158
Figura 6.18 – Espectro infravermelho de pirocloro após contato com água sem eletrólito (água destilada) e com eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L Mg) em pH 2,0; 3,1 e 10,0. ....	160
Figura 6.19 – Espectro infravermelho dos coletores Acetadamin T50 (A) e Aero 6493 (B) e os respectivos condicionamentos de pirocloro com os coletores na presença e ausência de eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L Mg) em diferentes pH's. ....	163
Figura 6.20 – Espectro infravermelho dos coletores Aero 845 (A) e NaOL (B) e os respectivos condicionamentos de pirocloro com os coletores na presença e ausência de eletrólito (200 mg/L Ca e 100 mg/L Mg) em diferentes pH's. ....	167

## LISTA DE TABELAS

Tabela IV.1 – Picnometria etanólica para amostra de concentrado de minério de nióbio <i>in natura</i> . .....	43
Tabela IV.2 – Composição química semiquantitativa e quantitativa da amostra de concentrado de minério de nióbio e do padrão analítico ITAK 2002. ....	44
Tabela IV.3 – Composição mineralógica modal da amostra de concentrado de minério de nióbio <i>in natura</i> e de suas frações obtidas por <i>Mineral Liberation Analysis</i> em base mássica. ....	50
Tabela IV.4 – Perda de massa no tratamento térmico do concentrado de minério de nióbio -212+53 $\mu$ m. ....	56
Tabela V.1 – Características e parâmetros avaliados na água potável, água de reuso e água do processamento mineral de minérios de nióbio. ....	82
Tabela V.2 – Composição das soluções utilizadas na preparação das suspensões para medida de potencial zeta do concentrado de pirocloro. ....	85
Tabela V.3 – Turbidez das soluções de KCl, CaCl <sub>2</sub> e MgCl <sub>2</sub> e dos respectivos eletrólitos com pirocloro. ....	96
Tabela V.4 – Força iônica da solução em diferentes condições de pH para concentração total do eletrólito de 0,001mol/L obtida por simulação termodinâmica em PHREEQC (Base de dados llnl.dat). ....	103
Tabela V.5 – Força iônica da solução em diferentes condições de pH obtida por simulação termodinâmica em PHREEQC (Base de dados llnl.dat). ....	106
Tabela V.6 – Força iônica da solução em diferentes condições de pH para os sistemas [CaCl <sub>2</sub> + MgCl <sub>2</sub> ], [CaCl <sub>2</sub> + MgSO <sub>4</sub> ], [CaSO <sub>4</sub> + MgCl <sub>2</sub> ] e [CaSO <sub>4</sub> + MgSO <sub>4</sub> ] obtida por simulação termodinâmica em PHREEQC (Base de dados llnl.dat). ....	112
Tabela VI.1 – Concentrações dos coletores em solução e no condicionamento para a microflotação em tubo de Hallimond modificado. ....	133
Tabela VI.2 – Condições experimentais dos ensaios de microflotação de pirocloro. ....	135
Tabela VI.3 – Condições de realização dos ensaios de adsorção na presença e ausência de eletrólitos. ....	136
Tabela VI.4 – Condições aplicadas para avaliação do potencial zeta de pirocloro após a adsorção do coletor na presença de eletrólitos Ca (200mg/L) e Mg (100mg/L) e K (0,001mol/L). ....	138

## LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1 – Reagentes aplicados na flotação de pirocloro em operações industriais. ...	30
Quadro 4.2 – Parâmetros e métodos analisados na caracterização. ....	36
Quadro 4.3 – Técnicas e parâmetros empregados na desativação/purificação da superfície do concentrado de minério de nióbio. ....	39
Quadro 5.1 – Efeitos da adição de eletrólitos nos parâmetros eletrocinéticos do modelo DCE para uma polpa com capacidade de reversão de carga das partículas (FUERSTENAU e PRADIP, 2005). ....	76
Quadro 5.2 – Equações e constantes de equilíbrio inseridas na base de dados llnl.dat. ....	87
Quadro 5.3 – Composição química e mineralógica das amostras de pirocloro das referências e do concentrado de pirocloro utilizado nesse trabalho. ....	90
Quadro 6.1 – Reagentes aplicados na flotação de pirocloro em operações industriais. ....	122
Quadro 6.2 – Bandas de absorção identificadas no espectro de infravermelho de Acetadamin T50. ....	161
Quadro 6.3 – Bandas de absorção identificadas no espectro de infravermelho de Aero 6493. ....	164
Quadro 6.4 – Bandas de absorção identificadas no espectro de infravermelho de Aero 845. ....	165
Quadro 6.5 – Bandas de absorção identificadas no espectro infravermelho de NaOL. ....	168

## LISTA DE NOTAÇÕES E ABREVIATURAS

ATD	Análise termodiferencial
ATG	Análise termogravimétrica
CaOL	Calcium oleate (Oleato de cálcio)
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CI	Carbono inorgânico
CM	Centro de Microscopia
CMOC	China Molybdenum Corporation
COT	Oleato de cálcio/Calcium oleate
CRC	Concentração de reversão de carga
DCE	Dupla camada elétrica
DEMEC	Departamento de Engenharia Mecânica
DEMET	Departamento de Engenharia Metalúrgica
DEMIN	Departamento de Engenharia de Minas
FTIR	Fourier transformed infra-red (Infravermelho por transformada de Fourier)
IDP	Íon determinado de potencial
LAMIN	Laboratório de Água na Mineração
LCMM	Laboratório de Caracterização de Minérios e Materiais
LCSP	Laboratório de Caracterização de Sólidos Particulados
LDRX	Laboratório de Difração de Raios-X
LFI	Laboratório de Fenômenos de Interface
LTM	Laboratório de Tratamento de Minérios
NaOL	Sodium oleate (Oleato de sódio)
NT	Nitrogênio total
p	Página
PCZ	Ponto de carga zero
PEH	Plano externo de Helmholtz
PIE	Ponto isoelétrico
PIH	Plano interno de Helmholtz
PHREEQC	pH-Redox-Equilibrium software escrito em C++
PRZ	Ponto de reversão zeta

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: Introdução .....	20
CAPÍTULO 2: Justificativa .....	23
CAPÍTULO 3: Objetivo .....	24
3.1 Objetivo geral .....	24
3.2 Objetivos específicos .....	24
CAPÍTULO 4: Avaliação de técnicas de purificação/desativação da superfície mineral visando a remoção da hidrofobicidade de amostras de concentrado de minério de nióbio .....	25
4.1 Introdução .....	25
4.2 Revisão bibliográfica.....	26
4.2.1 Flotação .....	26
4.2.2 Flotação de pirocloro.....	28
4.2.3 Técnicas de purificação/desativação da superfície do pirocloro.....	31
4.2.3.1 Dessorção por solventes .....	32
4.2.3.2 Dessorção ácida .....	33
4.2.3.3 Tratamento térmico.....	34
4.3 Objetivos.....	35
4.3.1 Objetivo geral.....	35
4.3.2 Objetivos específicos .....	35
4.4 Metodologia .....	36
4.4.1 Caracterização da amostra.....	36
4.4.2 Purificação/Desativação da superfície do concentrado de minério de nióbio.....	38
4.4.3 Avaliação das técnicas empregadas na purificação/desativação da concentrado de minério de nióbio.....	40
4.5 Resultados e discussão.....	41
4.5.1 Caracterização física, química e mineralógica da amostra .....	41
4.5.2 Purificação/Desativação da superfície do pirocloro.....	52
4.6 Conclusão.....	59
4.7 Referências.....	60
CAPÍTULO 5: Estudo da influência de eletrólitos comuns a água de reuso no processamento de minérios de nióbio na carga superficial/potencial zeta de pirocloro .....	64
5.1 Introdução .....	64
5.2 Revisão bibliográfica .....	65
5.2.1 Flotação .....	65
5.2.2 Propriedades das interfaces .....	66
5.2.3 Modelo da dupla camada elétrica.....	69
5.2.4 Potencial zeta .....	75
5.2.5 Alteração do potencial zeta na presença de eletrólitos.....	78

5.3	Objetivos.....	83
5.3.1	Objetivo geral.....	83
5.3.2	Objetivos específicos .....	83
5.4	Metodologia.....	84
5.4.1	Amostra e reagentes .....	84
5.4.2	Medidas de potencial zeta .....	84
5.4.3	Medidas de turbidez .....	86
5.4.4	Simulações termodinâmicas.....	86
5.5	Resultados e discussão.....	87
5.6	Conclusão.....	115
5.7	Referências.....	116
CAPÍTULO 6: Estudo da flotabilidade do pirocloro com coletores aniônicos na presença de eletrólitos modificadores de potencial zeta .....		120
6.1	Introdução .....	120
6.2	Revisão bibliográfica .....	121
6.2.1	Circuitos de flotação de pirocloro .....	121
6.2.2	Coletores de flotação de pirocloro .....	122
6.2.2.1	Aminas .....	123
6.2.2.2	Hidroxamatos.....	125
6.2.2.3	Sulfosuccinatos, ácidos graxos, compostos fosfônicos e hidroxiquinolina....	127
6.2.3	Coletores de flotação reversa de pirocloro.....	130
6.3	Objetivo .....	131
6.3.1	Objetivo geral.....	131
6.3.2	Objetivo específicos .....	131
6.4	Metodologia.....	132
6.4.1	Amostra e reagentes .....	132
6.4.2	Preparo das soluções .....	133
6.4.3	Ensaio de microflotação .....	134
6.4.4	Ensaio de avaliação da adsorção dos coletores .....	136
6.5	Resultados e discussão.....	138
6.6	Conclusões .....	169
6.7	Referências.....	170
CAPÍTULO 7: Conclusão geral .....		176
CAPÍTULO 8: Contribuições originais para o conhecimento científico .....		179
CAPÍTULO 9: Sugestões para trabalhos futuros .....		181
REFERÊNCIAS .....		182

## CAPÍTULO 1: Introdução

Nos últimos anos, a mineração tem passado por um processo de transformação buscando adequação das políticas e práticas industriais à novos parâmetros ecológicos globais. Desde os últimos desastres ocorridos com as barragens de mineração no estado de Minas Gerais, intensificou-se a busca pela minimização da geração de rejeitos e pela sua disposição em polpas (CARMO *et al.*, 2017; FRANÇA *et al.*, 2017; CARMO, LANCHOTTI e KAMINO, 2020; LUMBROSO *et al.*, 2021). A disposição de rejeitos em pasta ou tortas permite maior recuperação e recirculação de água no processo, no entanto, a qualidade dessa água é de suma importância para minimizar as perdas de mineral-minério no processo.

A água, embora seja um recurso natural renovável, sofre competição por consumo pela indústria e pela sociedade, podendo passar por situações limítrofes. As indústrias têm adotado políticas de reuso de água de processo na tentativa de minimizar não só os custos, mas também a competição pela água com a sociedade, sobretudo em regiões de escassez ou de recursos limitados. Apesar da comunidade científica e, também, de empreendedores estarem se esforçando muito para o desenvolvimento de processos à seco, o processamento mineral à úmido tende a permanecer por muito tempo sendo utilizado na indústria, consideradas as limitações de aplicações do processamento a seco para situações de liberação do mineral minério em granulometria muito fina.

As indústrias da área mineral têm reportado elevados índices de reuso de água em seus processos, entretanto, essa prática deve ser realizada com cautela. A prática de reuso de água introduz no processo uma fase aquosa de características químicas e físico-químicas intrínsecas e diferentes da água nova, que podem alterar o desempenho do processamento mineral. Uma das operações mais afetadas pelas práticas de reuso e pela acumulação de eletrólitos e reagentes orgânicos é a flotação. A presença de eletrólitos e reagentes orgânicos na água de processo alteram as propriedades físico-químicas das superfícies dos minerais o que pode reduzir o desempenho da concentração, e requer investigação.

O Brasil detém o monopólio das reservas de minério de nióbio no mundo (89,8%) e, também, a sua produção (89%), destacando-se como as principais produtoras desse bem mineral a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM, Araxá – MG) e a *China*

*Molybdenum Corporation* (CMOC, Catalão – GO) (AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO, 2023; UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2023).

A principal fonte de nióbio está associada ao mineral pirocloro, usualmente descrito pela fórmula química  $(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$ . No entanto, o nióbio pode ser encontrado em minerais como columbita-tantalita  $((\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6)$  e ser um subproduto da concentração de minérios de estanho (SAMSONOV e KONSTANTINOV, 1960). O processamento mineral de minérios de nióbio envolve etapas de preparação do minério para operações subsequentes de concentração. Dentre as operações de concentração, a flotação é comumente empregada para separar o pirocloro de sua ganga e pode ocorrer de maneira direta, ou após flotações prévias de minerais do grupo dos carbonatos e silicatos (GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015).

Diversos estudos têm buscado avaliar os impactos da qualidade da água na flotação, entretanto, segundo Liu, Moran e Vink (2013), essas investigações são realizadas para cada estudo de caso específico e dificultam a compreensão de maneira ampla. Rao *et al.* (1988) e Rao e Finch (1989) demonstraram a importância da qualidade da água para o sistema de flotação de pirocloro utilizando água potável e água de processo. Os autores indicaram que a redução da flotabilidade do pirocloro está associada com o aumento da carga de superfície na presença de íons Ca e Mg o que dificulta a aproximação de coletores catiônicos (aminas secundárias) por atração eletrostática.

O pirocloro apresenta-se com carga superficial e potencial zeta negativos em uma ampla faixa de pH. A literatura relata pontos isoelétricos variáveis em pH de 1,8-3,0 e os valores do potencial zeta podem atingir -60mV na faixa acima de pH 9 (ESPINOSA-GOMEZ, FINCH e LAPLANTE, 1987; NI e LIU, 2013a; LIU *et al.*, 2019; GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2021). Pela ampla faixa de pH em que o pirocloro encontra-se com carga negativa, a flotação industrial emprega coletores catiônicos do grupo das amins. No entanto, Espinosa-Gomez, Finch e Laplante (1987) observaram a existência de uma janela de reversão de carga da superfície do pirocloro na faixa de pH 3-4,2 utilizando água de processo contendo 199mg/L Ca e 98mg/L Mg e ácido fluorsilícico como regulador de pH. Entretanto, os autores não exploraram o fenômeno de reversão de carga para a utilização de coletores aniônicos e atribuíram a reversão de carga à formação de precipitados identificados no sistema.

Espinosa-Gomez, Finch e Laplante (1987) avaliaram ainda a utilização de coletores aniônicos da classe dos ácidos hidroxâmicos e identificaram a possibilidade de uma interação específica entre o coletor e o pirocloro, no entanto, a elevada dosagem de coletor tornou a sua

aplicação inviável. Dentro desse contexto, Liu *et al.* (2019) indicaram a necessidade do desenvolvimento de reagentes baseados em coletores aniônicos para promover a recuperação de nióbio reduzindo a necessidade de estágios intermediários de flotação. Tem sido observado em estudos mais recentes, a avaliação de coletores aniônicos para a flotação de pirocloro com destaque para o oleato de sódio e o ácido octil-hidroxiâmico (GIBSON, KELEBEK, AGHAMIRIAN, 2015; GIBSON *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2019). Esses estudos indicam forte tendência para ocorrência de quimiossorção dos reagentes na superfície de sítios Ca/Nb do pirocloro. Mais especificamente, Liu *et al.* (2019) observaram, também, a capacidade de flotação de partículas finas utilizando o ácido octilhidroxâmico e o oleato de sódio, inclusive em amostra de minério e ensaios em bancada.

O presente documento consiste na tese de doutoramento com o tema *Estudo eletrocinético e de flotabilidade do pirocloro com coletores aniônicos e catiônico na presença de íons cálcio e magnésio*. O documento apresenta, no capítulo 1, uma introdução geral ao documento, seguido pelo capítulo 2 que apresenta a justificativa para o tema abordado bem como as lacunas a serem preenchidas. No capítulo 3, são apresentados os objetivos gerais e específicos da tese de doutoramento. Os três capítulos seguintes abordam temas independentes e estão organizados de maneira individual, mas que juntos compõem o núcleo dessa tese de doutoramento. No capítulo 4, é apresentada a caracterização da amostra de concentrado de nióbio e a purificação/desativação de sua superfície para utilização no desenvolvimento dos capítulos seguintes. No capítulo 5, é apresentada uma avaliação extensa sobre a alteração do potencial zeta na presença de íons Ca e Mg de fontes de cloreto e sulfato. No capítulo 6, por sua vez, são apresentados os aspectos de flotabilidade do pirocloro na presença e ausência dos eletrólitos utilizando coletores aniônicos (sulfosuccinato, ácido hidroxiâmico e ácido graxo) e, também, o coletor catiônico padrão industrial (amina). No capítulo 7, são apresentadas as principais conclusões deste trabalho. No capítulo 8, são apresentadas as contribuições originais do trabalho para o conhecimento científico e, no capítulo 9, as sugestões para trabalhos futuros.

## CAPÍTULO 2: Justificativa

A necessidade da disposição de rejeitos em forma de pasta ou mesmo em tortas poderá permitir um maior aproveitamento da água no processamento mineral, mas o conhecimento de como os reagentes orgânicos e inorgânicos acumulados no circuito afetam o processo como um todo deve ser objeto de estudos, para que os rendimentos globais não sejam comprometidos.

Atualmente, no campo científico, há uma carência de informação e de conhecimento a respeito dos mecanismos de interação de reagentes e superfícies, sobretudo para minérios de nióbio. Compreender os fenômenos de alteração do potencial zeta na presença de eletrólitos e como a adsorção dos coletores e a flotabilidade do pirocloro são afetados é imprescindível para proposição de novo sistema de flotação ou mesmo para compreender situações que podem ocorrer com o aumento da recirculação de água e acúmulo de eletrólitos e reagentes orgânicos

Embora práticas de reuso de água e atenção com conteúdo de eletrólitos seja uma preocupação e uma observação da indústria, a associação das características da água e da consequente alteração das propriedades das interfaces do pirocloro com o propósito de avaliar a alteração do potencial zeta como impulsionador para a adsorção de coletores aniônicos, ainda não foi apresentada.

A flotação catiônica de pirocloro compreende um complexo conjunto de estágios prévios de flotações sílico-carbonáticas seguidas de sucessivos estágios de flotação de pirocloro em pH decrescente. Esse complexo arranjo do processo de concentração por flotação contribui para perdas significativas de pirocloro e a inviabilidade de alguns depósitos de nióbio. A minimização dessas etapas e a alteração do sistema de flotação podem contribuir para uma maior recuperação do pirocloro, entretanto, é preciso observar como os fenômenos em paralelo afetam o processo.

É nesse contexto que o presente trabalho se insere, tendo sido motivado pela busca do melhor aproveitamento dos recursos minerais de nióbio, metal estratégico no Brasil, crítico no mundo, bem como minimizar impactos decorrentes do uso da água, recurso que tem usos múltiplos e cenário de escassez hídrica.

## **CAPÍTULO 3: Objetivo**

### **3.1 Objetivo geral**

O objetivo dessa tese de doutoramento consiste na investigação dos fenômenos de alteração de potencial zeta do pirocloro na presença de eletrólitos e na exploração dessas variações do potencial zeta para conhecer a flotabilidade de pirocloro com o uso de coletores aniônicos e catiônico, visando ao desenvolvimento de processos em um cenário de disposição de rejeitos em pasta ou à seco e de escassez hídrica.

### **3.2 Objetivos específicos**

Para atingir o objetivo acima apresentam-se como objetivos específicos os itens listados abaixo:

- Caracterizar e preparar uma amostra de concentrado de minério de nióbio tendo o pirocloro como mineral portador do nióbio;
- Avaliar a alteração do potencial zeta do pirocloro na presença de cátions e ânions comuns à água de reuso do processamento mineral;
- Avaliar a flotabilidade do pirocloro com coletores de diversas funções orgânicas na presença de eletrólitos modificadores do potencial zeta;
- Propor mecanismos de interação entre os coletores e a superfície do mineral na presença e ausência de eletrólitos.

## **CAPÍTULO 4: Avaliação de técnicas de purificação/desativação da superfície mineral visando a remoção da hidrofobicidade de amostras de concentrado de minério de nióbio**

### **4.1 Introdução**

A flotação é um processo de concentração mineral que possui como propriedade diferenciadora dos minerais a característica de hidrofilicidade/hidrofobicidade da superfície. Como a maioria dos minerais apresenta superfície hidrofílica, reagentes surfactantes, denominados coletores, são adicionados para transformar a superfície hidrofílica do mineral em superfície hidrofóbica, que passa a ter a capacidade de interagir com as bolhas de ar e ser, em sequência, transportada para a espuma. Consequentemente, ao passar por um processo de flotação as partículas minerais que foram flotadas adquirem uma característica de superfície hidrofóbica, apolar (WILLS e FINCH, 2016; BALTAR, 2021).

Em estudos fundamentais de flotação, as superfícies das amostras dos minerais devem estar isentas da presença de coletores ou de modificadores de superfície para que os três fenômenos de propriedades das interfaces na flotação possam se manifestar: adsorção, tensão superficial e potencial zeta. Em sistemas minerais mais simples, como quartzo-hematita, comum para minérios de ferro, por exemplo, é possível obter as amostras dos minerais já individualizados ou mesmo concentrá-los por métodos gravimétricos/magnéticos sem o uso de reagentes. No entanto, em sistemas mais complexos, nem sempre isso é possível, dado o baixo teor dos minerais na amostra ou mesmo pela dificuldade de se obter os cristais do mineral desejado.

Nesse capítulo serão abordadas algumas técnicas utilizadas no contexto de purificação/desativação da superfície hidrofóbica de uma amostra de concentrado de minério de nióbio, visando permitir seu uso em estudos fundamentais posteriores.

## 4.2 Revisão bibliográfica

### 4.2.1 Flotação

A flotação é um dos processos de concentração mineral mais importante e mais versátil dentre as técnicas de separação mineral. Por ser um processo que pode apresentar alta seletividade, é utilizado em sistemas minerais cada vez mais complexos e com menores teores dos minerais/elementos de interesse. As aplicações iniciais da flotação consistiam em separar minerais sulfetados de sua ganga, mas com o desenvolvimento da técnica é possível separar diversas classes de minerais, concentrando os minerais de interesse (WILLS e FINCH, 2016).

A flotação é um processo de separação físico-químico de uma mistura heterogênea de minerais suspensa em uma fase aquosa (polpa) que explora as diferenças de características de superfície desses minerais (PERES e ARAÚJO, 2009; WILLS e FINCH, 2016). Segundo Wills e Finch (2016), o processo de flotação consiste em três mecanismos básicos:

- A interação seletiva entre as partículas minerais e as bolhas de ar;
- O transporte dessas partículas pelas bolhas através do fluido (água);
- A retenção dessas partículas transportadas na espuma formada no processo.

Desses três mecanismos, a interação seletiva entre as bolhas e as partículas minerais é a mais importante e, também, responsável pela maior parte das partículas recuperadas no flotado (espuma). Assim, a flotação utiliza as diferenças físico-químicas das propriedades de superfícies das partículas dos minerais que compõem a polpa.

A hidrofobicidade/hidrofilicidade, capacidade de interagir com substâncias apolares/polares, são características de superfície relacionadas à molhabilidade das partículas minerais, o que permite a separação das fases minerais em duas frações denominadas flotado e afundado. O flotado, hidrofóbico, interagiu com a fase gasosa (apolar) e flutuou na polpa. Por outro lado, o afundado, hidrofílico, não interagiu com o ar, mantendo-se na água (polar) sendo recuperado no fundo da polpa (PERES e ARAÚJO, 2009).

Grande parte dos minerais em contato com a água desenvolvem carga na superfície e interagem de maneira hidrofílica com o meio. No entanto, a superfície dos minerais pode ser

transformada em hidrofóbica através da adsorção dos reagentes utilizados em flotação. Nesse sentido, a grande aplicação da flotação deve-se a possibilidade de indução da propriedade diferenciadora da concentração mineral (PERES e ARAÚJO, 2009).

Os reagentes aplicados à flotação, não são importantes somente para a geração da característica diferenciadora nas partículas minerais, mas também por manter as condições físico-químicas do processo. Os reagentes aplicados podem ser divididos em quatro classes descritas a seguir de acordo com suas funções (PERES e ARAÚJO, 2009; WILLS e FINCH, 2016; BALTAR, 2021):

- **Coletores:** são reagentes orgânicos surfatantes que atuam na interface sólido-líquido transformando a superfície do mineral de hidrofílica para hidrofóbica; encontram-se nessa classe diversos tiocompostos, ácidos carboxílicos, sulfonatos, aminas, derivados de ácidos fosfóricos, etc.
- **Depressores:** são reagentes orgânicos ou inorgânicos que também atuam na interface sólido-líquido cuja função é inibir a ação do coletor criando uma espécie de máscara na superfície, hidrofílicando-a; encontram-se nessa classe o óxido de cálcio, sulfato de zinco, ácido fluorídrico, amido de milho, carboximetil celulose, etc.
- **Espumantes:** são reagentes orgânicos não iônicos que atuam na interface líquido-gás diminuindo a tensão superficial e estabilizando a espuma; encontram-se nessa classe os álcoois (metil-isobutil carbinol) e éteres (metil-eter de propilenoglicol).
- **Modificadores:** são reagentes diversos responsáveis por manter as características físico-químicas da polpa (pH, Eh e estado de agregação), bem como facilitar a adsorção dos coletores na superfície mineral (ativadores); encontram-se nessa classe diversos reagentes como ácidos, bases, dispersantes, agentes redutores/oxidantes, cátions metálicos ativadores, etc.

A combinação e ordenação dessas classes de reagentes que atuam nas interfaces ou no seio da solução permitem que o processo de separação das fases minerais seja realizado de forma dinâmica em equipamentos e unidades industriais.

#### 4.2.2 Flotação de pirocloro

O pirocloro,  $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$ , é o principal mineral portador de nióbio disponível na natureza. Em segundo lugar encontra-se a columbita,  $(\text{Fe,Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$ , e posteriormente outros minerais portadores incluindo não só nióbio, mas também elementos terras raras como Ce, La, Y, etc. (SAMSONOV e KONSTANTINOV, 1960).

Os depósitos de Araxá-MG e Catalão-GO correspondem a pegmatitos enriquecidos por lixiviação de carbonatitos primários, enquanto o segundo maior produtor de nióbio do mundo (Niobec-Canadá), explora minerais de carbonatitos primários (PERRAULT e MANKER, 1981). Por sua formação geológica, os minérios de nióbio e, o pirocloro, frequentemente, ocorrem associados a quantidades consideráveis de carbonatos (dolomita e calcita), silicatos e sulfetos (pirita). Dessa maneira, o processo de flotação consiste na flotação primária de carbonatos, dos silicatos, seguida pela flotação direta do pirocloro (BULATOVIC, 2010; NI *et al.*, 2012; CHELGANI, 2013).

A flotação de minerais do grupo dos óxidos é dependente, do tipo, da natureza e da complexidade do minério e de sua ganga, bem como da flotabilidade individual dos minerais (GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015). Assim, para o pirocloro, o circuito de flotação também pode ser variado.

Em minérios onde a presença de carbonatos é elevada principalmente calcita e dolomita, o consumo de ácido para manutenção do pH da polpa mineral para flotação de pirocloro é elevado. A flotação de pirocloro com aminas inicia em etapa *rougher* em pH 5-6 e termina na etapa *cleaner* com pH da ordem de 3 (DUFRESNE e GOYETTE, 2001). Já a flotação de carbonatos ocorre na faixa de pH entre 8-9 empregando-se silicato de sódio e amido gelatinizado para depressão do pirocloro. Nesse circuito de flotação prévia de carbonatos, antes de seguir para a flotação direta de pirocloro, o rejeito pode passar por um circuito de flotação de silicatos com eteramina, conforme Figura 4.1A (GUIMARÃES e WEISS, 2001).

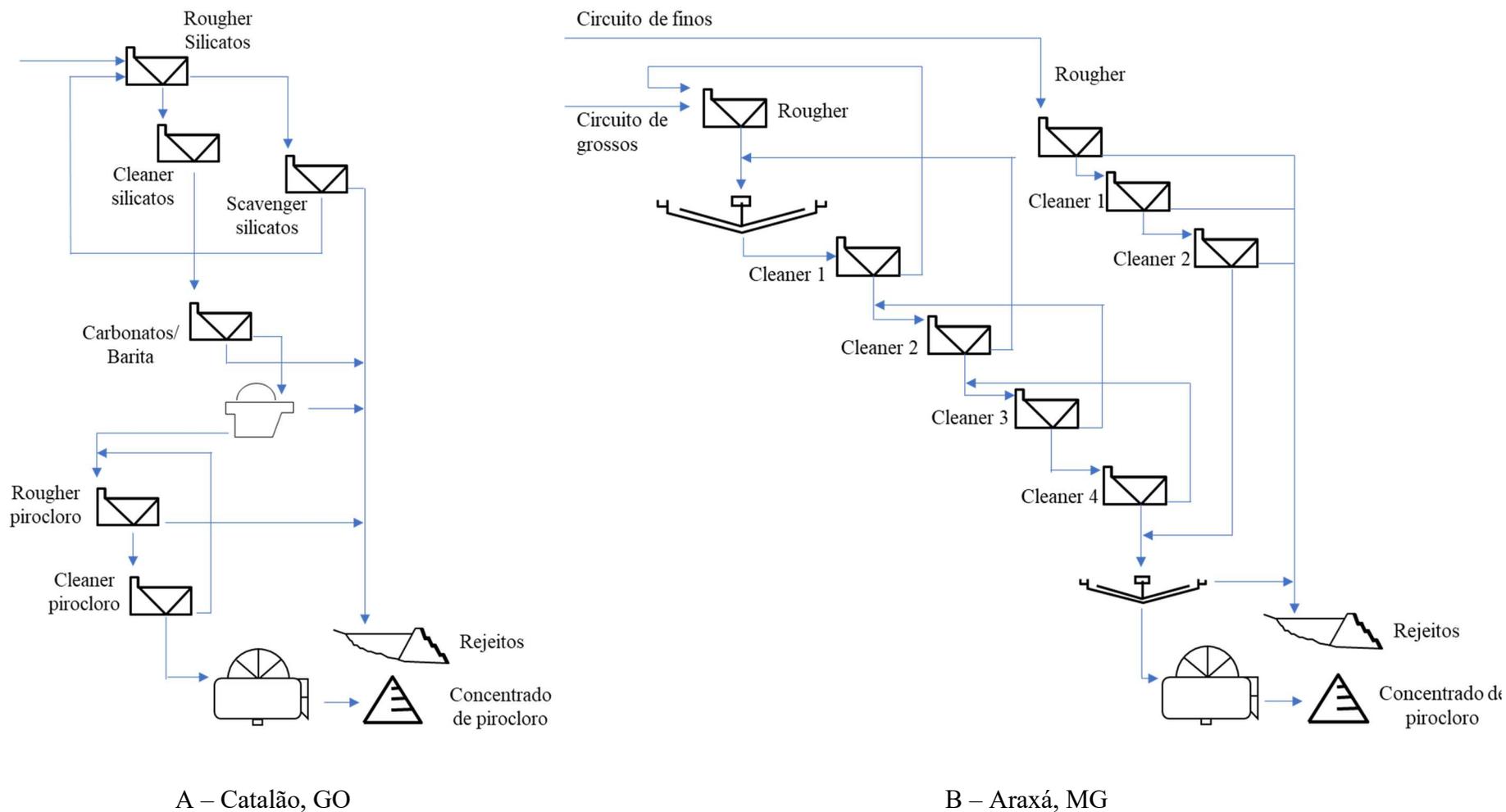


Figura 4.1 – Trecho do fluxograma simplificado do circuito de flotação de pirocloro da planta de Catalão, GO (A) e de Araxá, MG (B) (Adap. GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015; Adap. SILVA *et al.*, 2017).

Outro circuito de flotação típico é a flotação direta (Figura 4.1B), empregada para depósitos em que as fases de carbonato se encontram em minoria devido à lixiviação natural do depósito (Araxá, MG) (GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015). Os reagentes empregados são semelhantes ao circuito anterior aplicando aminas como coletores em meio ácido. Entretanto, utiliza-se como controladores de pH e ativadores os ácidos fluorsilícico, oxálico, fluorídrico ou clorídrico (FAUCHER, 1964; PARAÍSO FILHO FUCCIO JUNIOR, 1981).

Os tipos e reagentes utilizados para concentração do pirocloro dependem do circuito empregado para concentração. Desconsiderando as etapas prévias, o Quadro 4.1 indica os coletores e demais reagentes aplicados à flotação industrial de pirocloro.

Quadro 4.1 – Reagentes aplicados na flotação de pirocloro em operações industriais.

<b>Minas</b>		<b>Araxá (MG)<sup>1</sup></b>	<b>Catalão (GO)<sup>2</sup></b>	<b>Niobec (Canadá)<sup>3</sup></b>	<b>Oka (Canadá)<sup>4,*</sup></b>
Coletor	Reagente	Acetadiamin T50	Amina	Amina F2642	Amina Duomac T ou Aeromina 3037
	Dosagem (g/t)	120	-	530	230
Ativador	Reagente	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	-	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	HF
	Dosagem (g/t)	2000	-	1570	-
Modificador de pH	Reagente	HCl	-	Ácido Oxálico	HF
	Dosagem (g/t)	Necessária	-	2500	-
Depressor de silicatos	Reagente	Canasol 1650 ou M C533	-	Poliacrilamida DK813 Silicato de sódio	HF
	Dosagem (g/t)	330	-	65 e 60	-
pH	Rougher	3,5	4	6	7
	Cleaner	2,5	2	2,5	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)		55-60	50	58	50

<sup>1</sup>(ISSA FILHO, RIFFEL e SOUSA, 2001); <sup>2</sup>(PINKUSS e GUIMARÃES, 1981); <sup>3</sup>(ESPINOSA-GOMEZ, FINCH e LAPLANTE, 1987; DUFRESNE e GOYETTE, 2001; NI e LIU, 2013a);

<sup>4</sup>(FAUCHER, 1964); \*Operação encerrada.

Aminas são os coletores usualmente aplicados para o pirocloro e, portanto, trata-se de uma flotação catiônica direta. Embora apresente poucas informações disponíveis na literatura, vale ressaltar, conforme Quadro 4.1, a variabilidade na dosagem do agente coletor, entre 120 a 530g/t e, também dos demais agentes modificadores.

As aminas são coletores catiônicos, ou seja, em solução exibem carga positiva, dependendo do pH da solução. A carga adquirida pela estrutura do coletor é responsável pela sua interação eletrostática com a superfície do pirocloro (GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015). Em geral, as aminas são classificadas de acordo com o tamanho da sua cadeia carbônica e o número de radicais associados ao grupo do nitrogênio, grupo amino).

A literatura indica as aminas graxas como principais coletores para o pirocloro, ou seja, aminas com cadeias carbônicas contendo de 8 a 22 carbonos (ESPINOSA-GOMEZ, FINCH e LAPLANTE, 1987; CHELGANI *et al.*, 2012a; 2012b; NI *et al.*, 2012). Entretanto, alguns estudos avaliaram cadeias carbônicas curtas (dodecilamina) e aminas quaternárias (cloreto de estearil dimetilbenzil amônio) (FERGUS e SULLIVAN, 1968), sendo demonstrada a possibilidade de recuperar 100% do pirocloro. Contudo, houve também uma recuperação considerável de ganga (quartzo e microclina) em várias dosagens e pH's aplicados.

#### **4.2.3 Técnicas de purificação/desativação da superfície do pirocloro**

Estudos fundamentais são realizados para subsidiar a flotação e, na maioria dos casos, em amostras de minerais puros, sem que esses tenham passado por processos de concentração que envolvam o uso de reagentes, que podem modificar permanentemente as características de superfície de um mineral. Esse é um requisito essencial para que os reagentes utilizados nos estudos de flotação possam interagir de maneira igualitária com toda a partícula.

Alguns minerais ou sistemas minerais são facilmente encontrados na natureza, como por exemplo, quartzo, hematita, dolomita, ou mesmo de fácil comercialização na forma de exemplares bem cristalizados e em volume significativo. Outras fases minerais podem ainda constituir os rejeitos de algum processo gravítico/magnético, por exemplo, e ser facilmente obtido.

O pirocloro, por sua vez, é um mineral chave para as indústrias que processam o minério de nióbio, e normalmente o acesso ao mineral em si não é possível. A aquisição de amostras na forma de cristal, apesar de possível, não representa volume suficiente para o desenvolvimento de um estudo fundamental.

Conforme indicado pela literatura, as operações de flotação de pirocloro ocorrem basicamente utilizando uma amina como agente coletor em pH's sucessivamente decrescentes podendo chegar nas etapas finais, de *cleaner* e *recleaner* até pH 2. Tendo o conhecimento do reagente utilizado e algumas técnicas físicas e químicas descritas a seguir, foi proposta a purificação/desativação da superfície do pirocloro através da dessorção por solventes, dessorção ácida e tratamento térmico visando a produção do material a ser utilizado no estudo eletrocinético e de flotabilidade.

#### **4.2.3.1 Dessorção por solventes**

O processo de flotação de um mineral consiste inicialmente na utilização de um reagente químico da classe dos orgânicos (coletores) que transformam a superfície hidrofílica do mineral em uma superfície hidrofóbica e que ao interagir com a bolha de ar é transportada para a espuma. Esse processo de concentração de um reagente na superfície de um sólido é conhecido como adsorção. Segundo Peres e Araújo (2009), a adsorção é uma das três grandezas mensuráveis dos fenômenos interfaciais.

De acordo com Leja (1982) a adsorção pode ser dividida em física, quando não envolve compartilhamento de elétrons, e química ou específica, quando ocorre o compartilhamento ou a transferência de elétrons. O tipo de adsorção é resultado dos diferentes tipos de interação entre adsorvente (sólido/mineral) e o adsorvato (reagente em solução). Em flotação, a adsorção física é aquela em que predominam as interações entre adsorvente e adsorvato por forças de van der Waals ou forças coulombianas (eletrostáticas). Por outro lado, a quimiossorção ocorre com a formação de ligações iônicas, covalentes ou ainda por ligação de hidrogênio.

Do ponto de vista da adsorção, a fisiossorção está associada à formação de multicamadas e o processo de dessorção é mais fácil. A quimiossorção, por outro lado, está restrita à uma monocamada devido à utilização de sítios específicos para a formação de ligações químicas

que, em geral, envolvem o compartilhamento de elétrons entre o sólido e o soluto (reagente). Segundo Peres e Araújo (2009), muitas vezes é difícil distinguir a diferença entre a adsorção química e a reação química em superfície.

O processo contrário, de remoção da espécie adsorvida, é conhecido como dessorção. Esse processo é muito utilizado para a recuperação de adsorventes após o seu carregamento. Em tratamento de águas e efluentes a dessorção ou regeneração do adsorvente é fundamental para a economicidade do processo e o aumento da vida útil do adsorvente.

Na literatura, no entanto, não se observa o uso dessa técnica associada à remoção de um reagente adsorvido ao sólido para fins de flotação. Existem, em outra parte, estudos que buscam a recuperação do coletor residual da flotação para o seu reuso no processo ou mesmo como etapa do tratamento de efluentes (BATISTELI, 2007)

Por se tratar de um reagente orgânico, a dessorção avaliada nesse trabalho buscou diferentes substâncias orgânicas, com diferentes momentos de dipolo, na tentativa de remover o coletor da superfície do mineral e transferi-lo para a fase líquida.

#### **4.2.3.2 Dessorção ácida**

A dessorção ácida se assemelha à lixiviação ácida que consistia originalmente, na transferência de massa através da percolação de um líquido por um leito fixo de sólidos (TREYBAL, 1981). Entretanto, o termo lixiviação foi expandido e é empregado aos processos cujo objetivo principal é a transferência de massa do sólido para a solução por quaisquer que sejam os meios (leito fixo, reatores agitados, pilhas, etc). No processo de dessorção, busca-se a transferência de um adsorvato (reagente) de seu adsorvente (sólido) para o meio líquido (solução).

No setor minero-metalúrgico, a operação de lixiviação é amplamente empregada para abertura de minérios ou digestão, concentrados ou produtos metalúrgicos visando à dissolução seletiva de metais de interesse, e para a solubilização de elementos de baixo valor contidos nos minérios (minerais de ganga) produzindo um sólido com maior teor do elemento de interesse. Esse último processo também é conhecido como beneficiamento químico de minérios (MORAIS, ALBUQUERQUE e LADEIRA, 2014).

Dentro do contexto de purificação/desativação da superfície mineral, a lixiviação ácida é responsável pela promoção de dois mecanismos básicos. O primeiro deles é a solubilização de alguma fase carbonática presente na amostra, que dado o baixo pH da solução lixivante promove a decomposição dessas fases. O outro mecanismo e, talvez, o mais importante, é a transferência de massa do reagente coletor no sólido para o líquido através de condições que promovam a protonação desse reagente e a perda/minimização da sua capacidade de interagir com a interface sólido-líquido.

Em seu estudo de mecanismo de adsorção de amina em pirocloro, Gibson, Kelebek e Aghamiriam (2021) utilizaram essa técnica como preparação da sua amostra. No entanto, não demonstraram como avaliaram a efetividade dessa técnica. Batisteli (2007) também avaliou a dessorção de amina contida em rejeito de minério de ferro para reuso do coletor na flotação. Entretanto, como o processo desenvolvido por Batisteli foi realizado a frio e em pH ligeiramente ácido (5,5) não se observou aumento significativo na concentração de amina no polpa após o processo de dessorção aplicado.

#### **4.2.3.3 Tratamento térmico**

O tratamento térmico consiste no aquecimento da amostra com o objetivo de remoção das fases orgânicas através da sua volatilização ou combustão. Como os reagentes utilizados como coletores e responsáveis pela formação da espuma são reagentes orgânicos, ao aquecer a amostra, esses reagentes podem passar para a fase gasosa ou se decompor, tornando a amostra livre do coletor utilizado.

Gibson, Kelebek e Aghamiriam (2021) utilizaram-se também dessa técnica para a preparação de suas amostras para estudos de adsorção com amina Duomeen 16 da Akzo Nobel na superfície do pirocloro. Os autores utilizaram tanto a lixiviação ácida como o tratamento térmico na preparação de amostras de pirocloro oriundas da planta de concentração da Niobec (Canadá).

## **4.3 Objetivos**

### **4.3.1 Objetivo geral**

O objetivo desta etapa do trabalho foi avaliar a dessorção em solventes, a dessorção ácida e o tratamento térmico, de maneira individualizada e em conjunto, para a purificação/desativação da superfície de uma amostra de concentrado de minério de nióbio para aplicação em estudos fundamentais posteriores.

### **4.3.2 Objetivos específicos**

Para atingir os objetivos gerais desse capítulo constituem-se como objetivos específicos:

- Caracterizar física, química e mineralogicamente a amostra a ser utilizada no trabalho;
- Avaliar as três técnicas aplicadas dentro do contexto de purificação/desativação da superfície do mineral;
- Avaliar a extensão da purificação/desativação da superfície do mineral para aplicação em estudos fundamentais.

## 4.4 Metodologia

### 4.4.1 Caracterização da amostra

A amostra de concentrado de minério de nióbio de um depósito brasileiro da região de Goiás foi caracterizada através de análises físicas, químicas e mineralógicas conforme técnicas apresentadas no Quadro 4.2.

Quadro 4.2 – Parâmetros e métodos analisados na caracterização.

<b>Caracterização</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Método</b>	<b>Laboratório (Departamento)</b>
Física	Granulometria	Peneiramento e Granulometria a laser	LTM (DEMIN-UFMG) LCSP (DEMET-UFMG)
	Densidade	Picnometria a etanol	LAMIN (DEMIN-UFMG)
Química	Análise semiquantitativa	Fluorescência de raios-X	LCMM (DEMIN-UFMG)
	Análise quantitativa		
	Presença de grupos químicos	Espectrometria de Infravermelho	LFI (DEMIN-UFMG)
	Perda de massa em aquecimento	Termogravimetria	LMC (DEMEC-UFMG)
Mineralógica	Identificação e quantificação de fases	Difração de raios-X	LDRX (DEMET-UFMG)
		<i>Mineral Liberation Analysis</i>	CM (UFMG)

A análise granulométrica foi realizada em um peneirador suspenso e peneiras de 20cm de diâmetro aplicando-se o peneiramento combinado. O peneiramento à úmido em 38 $\mu$ m foi realizado utilizando a peneira de 53 $\mu$ m como peneira de alívio para reduzir o número de partículas na peneira de 38 $\mu$ m. Uma alíquota da amostra de concentrado de minério de nióbio foi adicionada à peneira de 53 $\mu$ m e o peneiramento foi realizado com vazão de água de 10L/h durante 20 minutos. O passante em 38 $\mu$ m foi analisado em granulômetro a laser (Cilas, 1064)

e o retido acima de 38 $\mu$ m foi analisado em um peneiramento a seco com a série de peneiras com aberturas de 212, 150, 106, 75, 53, 45 e 38 $\mu$ m.

A densidade real da amostra ( $d_m$ ) foi determinada em triplicata para a amostra *in natura* pelo método do picnômetro, muito utilizado na mineração para determinação de densidade. No entanto, como a amostra apresentava características de hidrofobicidade, o meio líquido foi alterado para etanol anidro. O método é baseado em obter a massa do picnômetro ( $m_p$ ), do picnômetro com fluido ( $m_{p+f}$ ), do picnômetro com amostra ( $m_{p+m}$ ) e do picnômetro com amostra e o fluido ( $m_{p+m+f}$ ). A equação aplicada para a determinação da densidade é representada na equação (4.1) quando se utiliza a água como fluido que apresenta densidade de 1g/cm<sup>3</sup> (20°C). No entanto, ao se aplicar outro fluido que não seja a água, a equação (4.1) deve ser ponderada pelo fator de densidade do fluido ( $d_f$ ) utilizado, conforme equação (4.2).

$$d_m = \frac{m_{p+m} - m_p}{(m_{p+f} - m_p) - (m_{p+m+f} - m_{p+m})} \quad (4.1)$$

$$d_m = \frac{m_{p+m} - m_p}{\frac{(m_{p+f} - m_p)}{d_f} - \frac{(m_{p+m+f} - m_{p+m})}{d_f}} \quad (4.2)$$

$$= \frac{m_{p+m} - m_p}{(m_{p+f} - m_p) - (m_{p+m+f} - m_{p+m})} \times d_f$$

A caracterização química foi realizada em duas etapas. A primeira delas foi uma etapa semiquantitativa e após a elaboração de uma curva de calibração para amostras de matriz mineral de concentrados de nióbio foi realizada a análise quantitativa. A preparação da amostra foi realizada em máquina de fusão elétrica C1 – Nieka<sup>TM</sup> com relação 1:10 de amostra:fundente (Oregon<sup>TM</sup> P0441E, composto de 66,17% de tetraborato de lítio, 33,33% de metaborato de lítio e 0,5% de iodeto de lítio).

As amostras foram analisadas em um espectrômetro de fluorescência de raios-X com dispersão por comprimento de onda (WDFRX) ARL<sup>TM</sup> PERFORM'X - Thermo Scientific<sup>TM</sup> modelo GEN-X 4200W, com tubo de ródio (5GNf Rh 50 u) e manipulador X-Y automático. O processamento dos dados foi realizado usando os softwares OXSAS e UniQuant.

As análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) foram realizadas com o concentrado de minério de nióbio *in natura*. O concentrado foi cominuído em graal de ágata. Os ensaios termogravimétrico e termodiferencial foram realizados da temperatura ambiente (25°C) a 800°C, com rampa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de N<sub>2</sub> de 20mL/min.

A detecção de grupos químicos no concentrado de nióbio antes e após a aplicação das técnicas de purificação/desativação da superfície do pirocloro foram realizadas em espectrofotômetro de infravermelho (Bruker, Alfa), utilizando 128 *scans* e resolução de número de onda de 4cm<sup>-1</sup> e leitura na faixa de 4000-400cm<sup>-1</sup>.

A identificação das fases minerais presentes na amostra foi realizada por difratometria de raios-X em equipamento Panalytical XPert. A interpretação dos resultados foi realizada em software próprio X'Pert HighScore Plus versão 3.0e.

A preparação da amostra para a *Mineral Liberation Analysis* foi realizado por embutimento a frio resina epóxi, endurecedor e amostra na proporção mássica de 10:1:2. Em seguida transferiu-se o conjunto para um molde de 30mm e aguardou-se o tempo de cura (12h). A etapa de polimento foi realizada em politriz semiautomática Tegramin 25 Struers com lixas #320, #500, #800, #1200 e #2000 por 5 minutos em cada lixa. Posteriormente, a seção foi polida com suspensão de diamante de 9, 6, 3, 1 e 0,25µm acompanhada de análise regular em lupa para verificação do grau de polimento. Por fim, a face polida foi recoberta com carbono com um filme de aproximadamente 15nm em evaporadora Jeol. A seção foi encaminhada para análise em microscópio eletrônico de varredura por feixe de elétrons (FEI, modelo Quanta 650FEG), equipado com detectores EDS (Bruker, modelo Xflash 6130) e um pacote de softwares MLA versão 3.1.4.686.

#### **4.4.2 Purificação/Desativação da superfície do concentrado de minério de nióbio**

A característica hidrofóbica do concentrado se deve principalmente ao uso de coletores durante o processo de flotação direta de pirocloro. Procedeu-se, portanto à avaliação de técnicas para desativação/purificação da superfície do pirocloro utilizando-se dessorção por solventes, dessorção ácida e tratamento térmico. O Quadro 4.3 apresenta as condições em que as técnicas foram aplicadas.

Quadro 4.3 - Técnicas e parâmetros empregados na desativação/purificação da superfície do concentrado de minério de nióbio.

<b>Técnica</b>	<b>Condições</b>
Dessorção por solventes	Acetona: 20min, 1h e 24h Etanol: 20min, 1h e 24h Clorofórmio: 20min, 1h e 24h Tetracloroeto de Carbono: 20 min Relação sólido-líquido: 40g/L Agitação orbital: 200rpm
Dessorção ácida	HCl: 0,01, 0,1 e 1,5mol/L Temperatura: 70°C Tempo: 60, 120 e 180 min Relação sólido-líquido: 20 g/L Agitação mecânica: 300rpm
Tratamento térmico	Temperatura: 300°C e 600°C Tempo: 120 min Massa por ensaio: 5g/cadinho

Na dessorção por solventes, buscou-se utilizar solventes com diferentes polaridades, expresso pelo seu momento de dipolo da substância ( $\mu$ ). Utilizou-se acetona (molécula polar,  $\mu=2,91D$ ), etanol (molécula polar,  $\mu=1,69D$ ), clorofórmio (molécula polar,  $\mu=1,04D$ ) e tetracloroeto de carbono (molécula apolar,  $\mu=0D$ ) como agentes extratantes do coletor adsorvido (Acetadamin T50). A extração foi realizada em frascos tampados contendo 50mL de extratante e 2g de concentrado de minério de nióbio dispostos em incubadora *shaker* de bancada (Novatécnica, NT 712) pelo período indicado no Quadro 4.3. Após a extração, os sólidos foram filtrados em papel de filtro quantitativo faixa azul e lavados com etanol e água destilada abundantes. Em seguida, foram colocados na estufa para secagem a 60°C por 24h.

A dessorção ácida, foi realizada em reator de vidro com capacidade de 1L e com controle de temperatura. Adicionou-se 1L de solução lixiviante de ácido clorídrico na concentração desejada e, após atingir a temperatura indicada, adicionou-se 20g de concentrado de minério de nióbio. Após lixiviação, 50mL da solução lixiviante foi coletada, filtrada em filtro seringa de 0,45 $\mu$ m e posteriormente submetida a análise de Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total (NT) e cálcio. Os sólidos foram recuperados em papel de filtro quantitativo faixa azul, lavados abundantemente com água destilada e colocados em estufa para secagem a 60°C por 24h.

O tratamento térmico foi realizado em mufla (Tradelab) utilizando 5g de amostra em cada cadinho de porcelana (30mL) para minimizar os efeitos de transferência de energia na amostra. Aqueceu-se a mufla até a temperatura desejada, adicionou-se os cadinhos à mufla e iniciou-se a marcação do tempo quando a temperatura desejada para o tratamento foi restabelecida. Após o tratamento, as amostras foram transferidas para o dessecador para atingir a temperatura ambiente (25°C).

A lixiviação ácida e o tratamento térmico foram avaliados ainda em conjunto para avaliar e estabelecer a sucessão das operações para a preparação do concentrado de nióbio de maneira adequada aos estudos.

#### **4.4.3 Avaliação das técnicas empregadas na purificação/desativação da concentrado de minério de nióbio**

A purificação/desativação da superfície do pirocloro foi avaliada através de quatro técnicas distintas: espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise de carbono orgânico total e nitrogênio total (COT/NT), análise de cálcio por espectrometria de absorção atômica (EAA) e microflotação.

As amostras que passaram pelas técnicas de extração por solventes, tratamento térmico e amostras de lixiviação, previamente selecionadas, e a amostra do coletor foram submetidas à análise por FTIR (Bruker, Alfa) utilizando 128 *scans*, resolução de número de onda de  $4\text{cm}^{-1}$  na faixa de número de onda de  $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ .

As amostras do licor da dessorção ácida foram submetidas à análise de carbono orgânico e nitrogênio total em analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-L com módulo analisador de nitrogênio total TMN-L com curvas de COT de  $200\text{-}1,563\text{mg/L}$  (biftalato de potássio), CI de  $10\text{-}0,3130\text{mg/L}$  (bicarbonato de sódio) e NT de  $5\text{-}0,01953\text{mg/L}$  (nitrato de sódio) utilizando biftalato de potássio, bicarbonato de sódio e nitrato de sódio como padrões das curvas. A evolução da concentração de cálcio foi realizada por EAA em GBC Avanta, utilizando lâmpada de cátodo oco (Analítica, referência A809), corrente  $3,0\text{mA}$ , comprimento de onda  $422,7\text{nm}$ , em chama de óxido nitroso-acetileno.

Por fim, as amostras foram submetidas à microflotação em tubo de Hallimond modificado com um tubo extensor de 20cm, devido à granulometria da amostra e, também, para evitar o arraste de partículas. Além das amostras tratadas, também foi submetida a microflotação uma amostra *in natura*. A microflotação foi realizada em triplicata com 1g de amostra, 370mL de solução de HCl 0,01mol/L (pH 2), tempo de condicionamento da amostra de 5min, tempo de coleta de 1 min e vazão de nitrogênio de 20mL/min. Não foi adicionado ao sistema um agente espumante ou coletor. Após o tempo de coleta, o flotado e o afundado foram recolhidos, filtrados em papel de filtro quantitativo faixa azul, lavados com água destilada abundante, e secos em estufa a 60°C por 24h.

## **4.5 Resultados e discussão**

### **4.5.1 Caracterização física, química e mineralógica da amostra**

Nessa sessão serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização de uma amostra de concentrado de minério de nióbio.

A Figura 4.2 apresenta o resultado de distribuição granulométrica da amostra. Observa-se que a amostra é composta quase que na totalidade por partículas acima de 38 $\mu$ m o que é compatível com um concentrado de flotação que passou por deslamagem prévia.

A análise granulométrica da amostra indicou ainda uma distribuição com  $d_{10} = 42\mu$ m;  $d_{50} = 58\mu$ m e  $d_{80} = 80\mu$ m. O material abaixo de 38 $\mu$ m representa aproximadamente 2,5% da amostra total. Essa pequena fração abaixo de 38 $\mu$ m está de acordo com a origem do material. Por ter sido processado, provavelmente trata-se de um material deslamado e, por isso, a quantidade de finos é pequena.

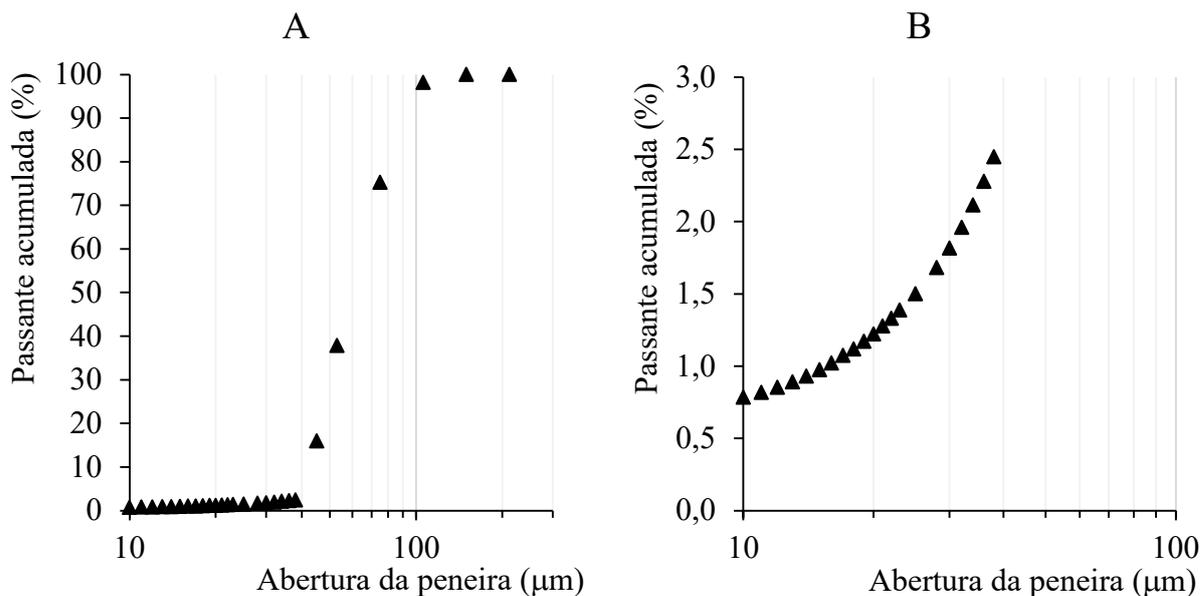


Figura 4.2 – Distribuição granulométrica da amostra de concentrado de minério de nióbio: (A) Distribuição completa, (B) Distribuição  $-38\mu\text{m}$ .

Em razão das limitações de granulometria para a microflotação, optou-se por dividir essa amostra em duas frações granulométricas, uma mais grosseira ( $-212+53\mu\text{m}$ ) que corresponde à aproximadamente 60% da amostra e outra em material mais fino ( $-38\mu\text{m}$ ) que corresponde à aproximadamente 2,5%. Essa divisão ocorreu também para evitar o arraste de partículas finas durante a microflotação.

A densidade da amostra foi outro parâmetro físico caracterizado. Como a amostra apresenta caráter hidrofóbico, a determinação da densidade pelo método convencional utilizando água não pode ser realizado. A alternativa empregada nesse sentido foi a substituição da água pelo etanol anidro que permitiu a dispersão das partículas no meio fluido. Vale ressaltar que, para a utilização de outro meio fluido que não a água, a equação de determinação da densidade por esse método deve ser corrigida pelo fator de densidade do fluido como apresentado na equação (4.2). A Tabela IV.1 apresenta os resultados obtidos para a amostra.

Tabela IV.1 – Pícnometria etanólica para amostra de concentrado de minério de nióbio *in natura*.

Ensaio	$d_f$ (g/cm <sup>3</sup> )	$m_p$ (g)	$m_{p+f}$ (g)	$m_{p+m}$ (g)	$m_{p+m+f}$ (g)	$d_m$ (g/cm <sup>3</sup> )	$d_m$ média (g/cm <sup>3</sup> )	Erro
1				82,3048	149,7163	4,1553		
2	0,79	36,6742	112,7608	91,8680	157,4440	4,1484	4,14	0,01
3				84,5484	151,4713	4,1272		

A literatura reporta por sua vez que a densidade é variável e depende da composição do pirocloro, incluindo as substituições isomórficas (DANA, 1969). Em geral, a densidade do mineral em estudo situa-se entre 4,1 e 5,4 (DANA, 1969; BULATOVIC, 2010). Dadas as condições de não ser um mineral puro, pois é oriundo de um processo de flotação, o valor de densidade determinado,  $(4,14 \pm 0,01) \text{g/cm}^3$ , está bem próximo à densidade do mineral puro, isso indica que a amostra apresenta um elevado teor de pirocloro.

A amostra foi caracterizada quimicamente por fluorescência de raios-X em dois momentos: No primeiro, em uma análise semiquantitativa para auxiliar na identificação de fases na caracterização mineralógica. Em um segundo momento, para determinação exata das quantidades dos elementos presentes na amostra. Os resultados das duas fases são apresentados na Tabela IV.2.

Observa-se na análise semiquantitativa, que também é corroborada pela análise quantitativa da amostra, que os componentes majoritários são bastante semelhantes ao padrão analítico ITAK-2002 de concentrado de pirocloro. Os resultados indicam que a amostra é constituída majoritariamente pelos elementos Nb, Ca, Na e F que é bastante compatível com a composição do pirocloro. Outros elementos também estão presentes, como por exemplo, os elementos terras raras e alguns outros com destaque como por exemplo o titânio, estrôncio e bário.

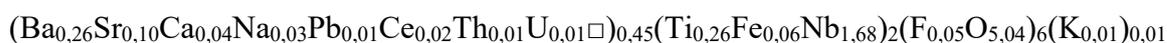
Tabela IV.2 – Composição química semiquantitativa e quantitativa da amostra de concentrado de minério de nióbio e do padrão analítico ITAK 2002.

Elemento	Análise Semiquantitativa (%)	Análise Quantitativa (%)	ITAK 2002 (%)
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	60,6	61,8	60,69
CaO	11,5	16,5	14,16
ThO <sub>2</sub>	7,5	1,37	0,669
Na <sub>2</sub> O	5,0	6,30	6,3
TiO <sub>2</sub>	3,18	7,19	3,68
SrO	1,58	1,61	1,687
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,37	0,99	3,176
SiO <sub>2</sub>	1,26	1,55	0,951
CeO <sub>2</sub>	0,95	-	0,667*
MgO	0,83	0,04	0,206
ZrO <sub>2</sub>	0,64	0,13*	0,102*
BaO	0,43	-	0,345
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,272	0,54*	0,309*
K <sub>2</sub> O	0,270	0,28	0,2417
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,251	0,50*	0,212*
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14	0,05	0,248
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0,098	-	0,0762*
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,05	0,11	0,1055
MnO	0,0298	0,04	0,0176
PdO	0,030	-	-
Ag <sub>2</sub> O	0,024	-	-
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,016	0,013
S	-	0,033	1,82
C	-	1,25	0,16
PPC	-	2,3	1,57

\* Resultados expressos com base no elemento metálico.

Em um estudo de caracterização mineralógica de amostras da região do depósito de Catalão (GO), Cordeiro *et al.* (2011) identificaram uma série de elementos semelhantes aos encontrados nessa análise química da amostra de concentrado de pirocloro. Santos e Neumann

(2013) apresentaram um estudo de caracterização de amostras dos depósitos de Catalão para definir melhor as propriedades cristaloquímicas e a composição dos minerais do grupo do pirocloro presentes nesse depósito. Nesse trabalho, os autores definiram duas variações de pirocloro encontradas no depósito, cuja fórmula química dos minerais é apresentada abaixo:



Nessas fórmulas estruturais o  $\square$  representa uma vacância que pode ou não ser ocupada por água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), mas apresentam extensões diferentes, na primeira é de 1,59 enquanto na segunda esse valor é de 1,99. Os autores identificaram que a primeira estrutura corresponde a um **calciopirocloro**, que foi denominado simplesmente por pirocloro, e a segunda corresponde a um **kenopirocloro** que foi denominado de bariopirocloro em função da presença de Ca e Ba, respectivamente. Observa-se pela fórmula química das duas fases que grande parte dos elementos identificados de maneira majoritária pela fluorescência de raios-X estão presentes na composição dessas fases.

A análise mineralógica, representada pelo difratograma da Figura 4.3 evidenciou que a amostra é composta em quase sua totalidade por pirocloro (Ficha COD 96-900-4066). Não foi possível identificar fases minoritárias suficientes para serem observadas no padrão de difratometria de raios-X.

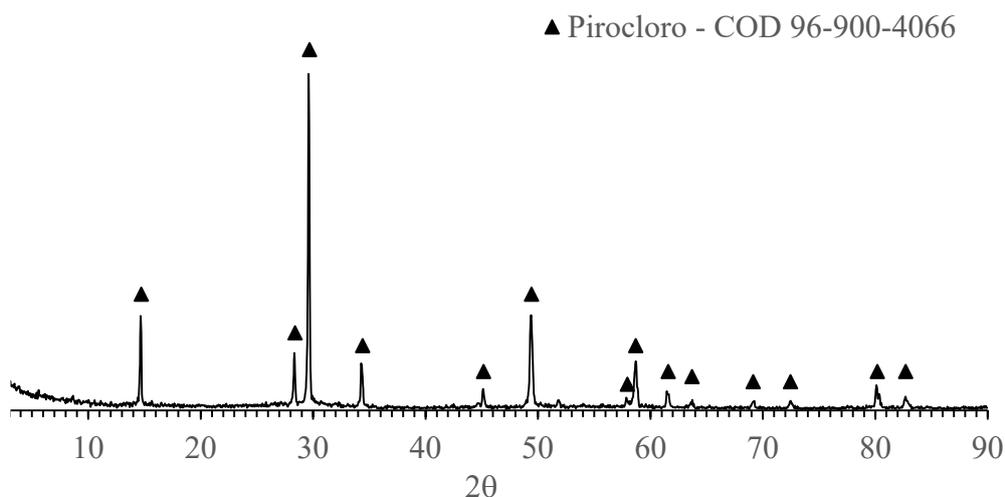
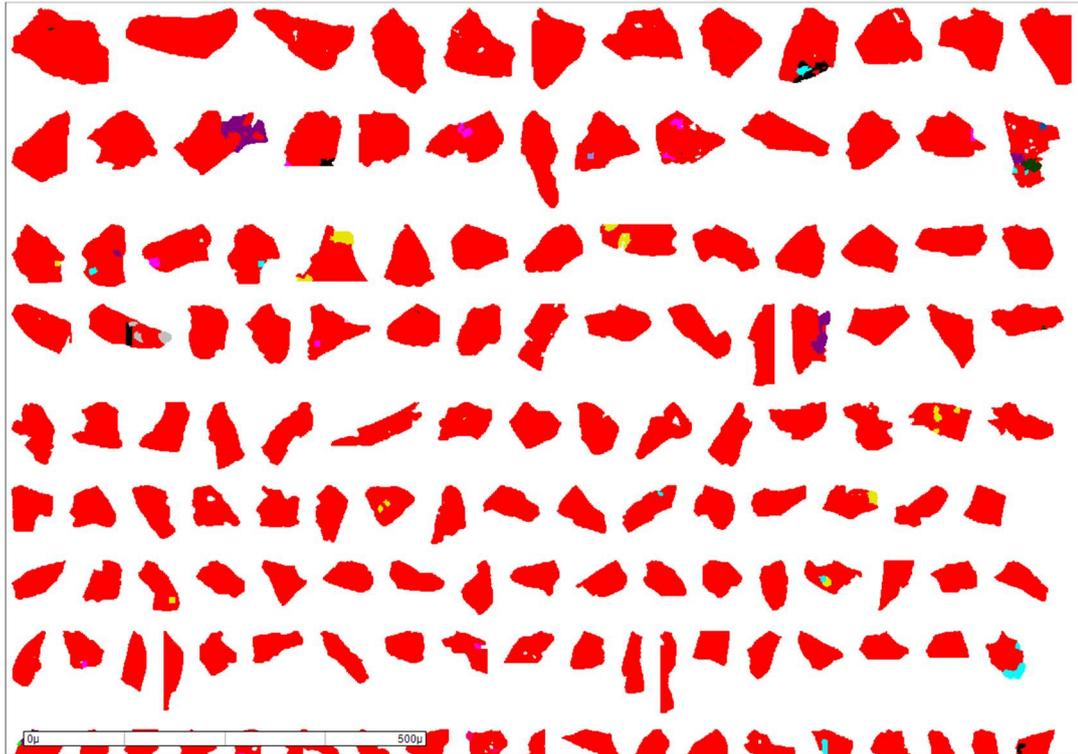


Figura 4.3 – Difratoograma de raios-X de amostra de concentrado de minério de nióbio *in natura*.

A análise mineralógica através de microscopia por varredura de feixe de elétrons (MEV) associada à detecção de raios-X característicos de elementos químicos por espectrometria de raios-X dispersivo em energia (EDS) auxilia na identificação de fases minoritárias e da composição mineralógica da amostra. As Figuras 4.4-4.6 mostram as partículas da amostra *in natura*,  $-212+53\mu\text{m}$  e  $-38\mu\text{m}$  com a identificação da composição mineralógica em cada partícula.

Os resultados indicam que as amostras (*in natura* e frações) são compostas em quase sua totalidade por partículas de pirocloro livres ou com elevado grau de liberação em relação à ganga. É possível observar também a presença de partículas mistas associadas principalmente aos carbonatos e à apatita. As partículas mistas estão contaminadas com material disseminado na partícula de pirocloro e não existem partículas monominerais de ganga.

Através da análise química dos raios-X característicos foi possível determinar fases minerais diversas, presentes em pequenas concentrações na amostra, e que não puderam ser detectados pela difratometria de raios-X. Dentre os minerais, destaca-se o grupo dos carbonatos (siderita e ankerita), os silicatos (albita, quartzo, botita, microclina, tetraferriploughopita), óxidos (rutilo/anatásio, titanita, ilmenita), sulfeto (pirita), sulfato (barita), fosfato (apatita) e minerais portadores de elementos terras raras.



 Pirocloro	 Quartzo	 Ilmenita	 Tetraferrihogopita	 Outros
 Siderita	 Biotita	 Barita	 Rutilo/Anatásio	 Desconhecidos
 Ankerita	 Microclina	 Titanita	 Fases ETR	
 Albita	 Pirita	 Apatita	 Fases (Ti, Fe, K e O)	

Figura 4.4 – Identificação de fases através de *Mineral Liberation Analysis* para amostra *in natura* de concentrado de minério de nióbio.

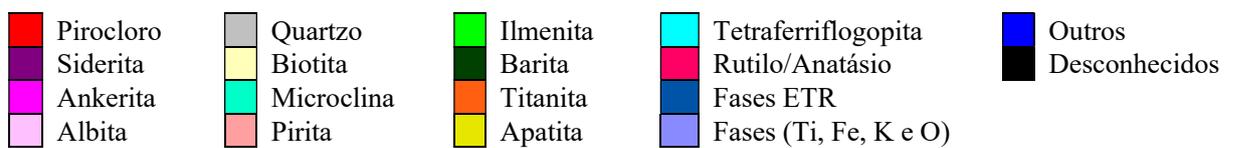


Figura 4.5 – Identificação de fases através de *Mineral Liberation Analysis* para amostra -212+53µm de concentrado de minério de nióbio.

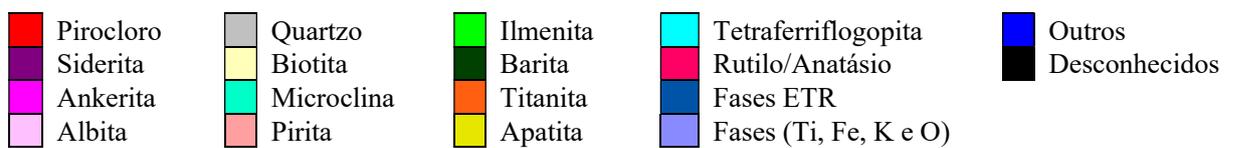
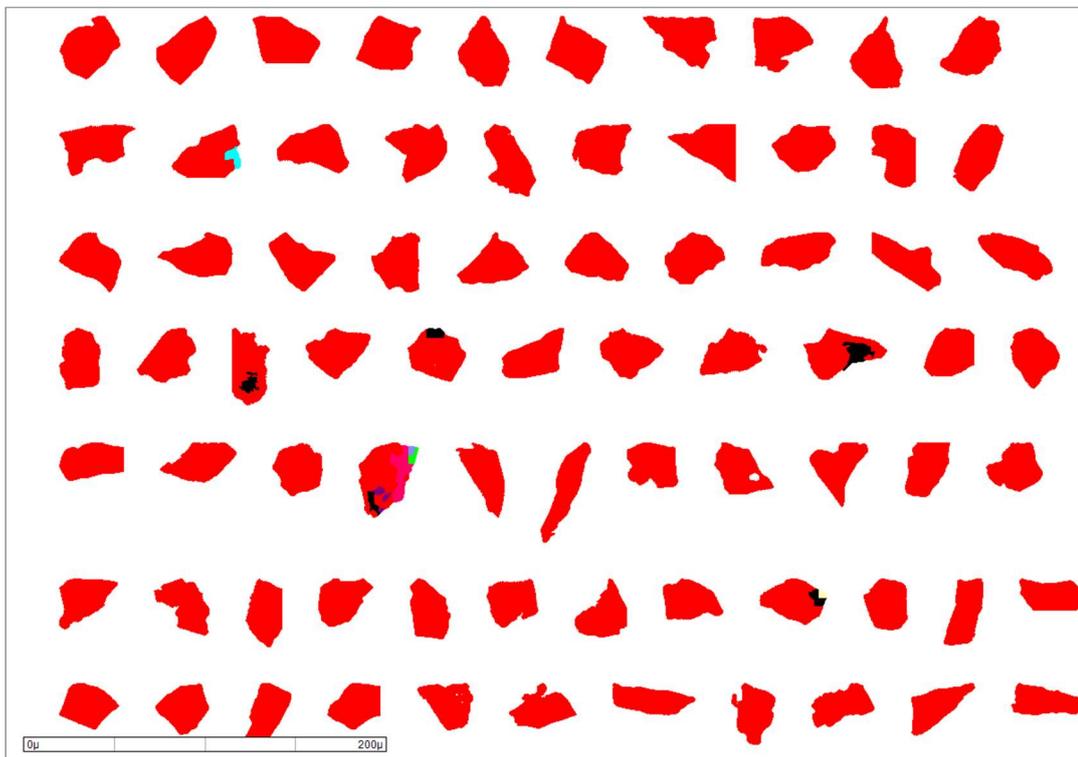
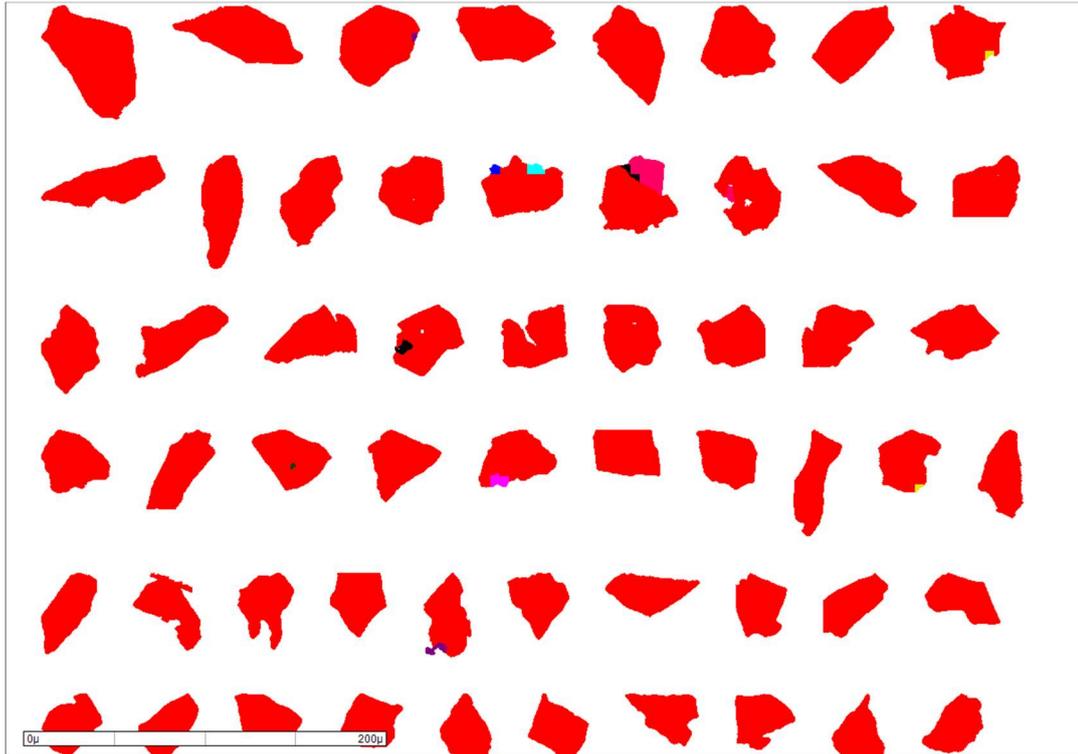


Figura 4.6 – Identificação de fases através de *Mineral Liberation Analysis* para amostra -38µm de concentrado de minério de nióbio.

A Tabela IV.3 exibe composição mineralógica modal da amostra *in natura* e de suas frações obtidas a partir de MLA.

Tabela IV.3 – Composição mineralógica modal da amostra de concentrado de minério de nióbio *in natura* e de suas frações obtidas por *Mineral Liberation Analysis* em base mássica.

Mineral	<i>In natura</i>	-212+53 $\mu$ m	-38 $\mu$ m
Pirocloro	91,9	92,8	87,0
Silicatos (quartzo, albita, biotita, microclina tetraphogopita)	2,10	3,23	3,82
Carbonatos (siderita, ankerita)	1,45	2,52	1,02
Óxidos (ilmenita, rutilo/anatásio e titanita)	3,56	0,66	7,19
Apatita	0,24	0,39	0,09
Fases ETR	0,09	0,09	0,02
Outros	0,63	0,35	0,82

Os resultados indicam que as amostras apresentam elevado teor de pirocloro, tanto na amostra *in natura* como em suas frações, que variam de 87 a 92,8%, e por esse motivo, a partir desse momento a amostra *in natura* e suas frações serão tratadas no texto como concentrado de pirocloro.

Os principais contaminantes na amostra são os silicatos (quartzo e biotita), os carbonatos (siderita e ankerita) e os óxidos (ilmenita e rutilo/anatásio). A literatura reporta também amostras minerais com elevado teor de pirocloro, porém são amostras oriundas do Canadá: 86% pirocloro, 57,1% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (NI *et al.*, 2012), 91% de pirocloro, 59,8% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (LIU *et al.*, 2019) e 86,2% pirocloro, 61,2% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2021). Portanto, a amostra de concentrado brasileiro, com 61,8% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 91,9% de pirocloro é considerada adequada para estudos fundamentais desenvolvidos nesse trabalho.

A Figura 4.7 mostra a curva de análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) da amostra de concentrado de pirocloro.

Observa-se que a perda de massa total para a faixa de 30-800°C é de aproximadamente 2%; guardadas as proporções de escala, a amostra apresenta uma perda de massa pequena. Essa

perda de massa pode ser dividida em quatro sessões: 30-400°C, 400-550°C, 550-700°C e 700-800°C. O primeiro trecho da ATG é acompanhado de um vale largo na curva de ATD com valor mínimo próximo a 200°C que pode estar relacionado à perda de umidade presente na amostra e, também, a volatilização dos reagentes utilizados na indústria.

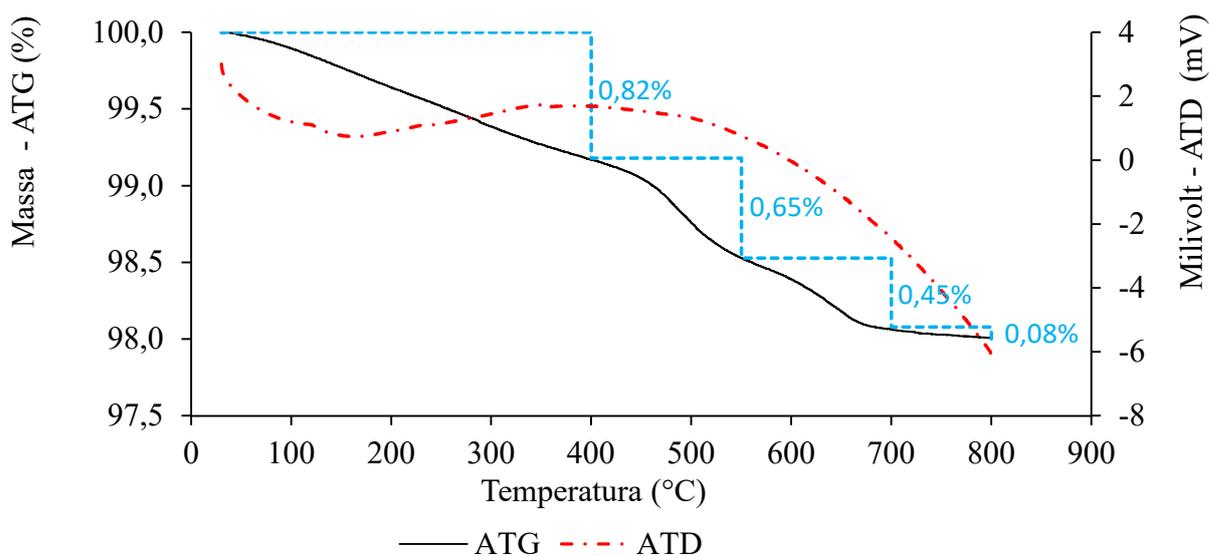


Figura 4.7 – Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) de amostra de concentrado pirocloro *in natura*.

No segundo trecho, 400-550°C observa-se um máximo na curva de ATD em 427°C que pode estar relacionado a um processo exotérmico. E, nos trechos seguintes há também perdas de massa pequena que pode estar relacionada à decomposição do pirocloro, de acordo com a curva de ATD. Hogart (1959) havia observado que a perda de massa para uma amostra de pirocloro de *Blue River (British Columbia, Canadá)* avaliada em fluxo de argônio e ar é praticamente imperceptível (0,1% - 30 a 800°C). Apesar disso, as curvas de ATD evidenciaram um pico exotérmico em 425°C, semelhante ao apresentado pela amostra de concentrado de pirocloro brasileiro, que os autores atribuíram à uma pequena cristalização do pirocloro de canadense. Os autores observaram ainda que essa recristalização contribuiu para que as raiais no filme de difração de raios-X se tornassem mais nítidas.

#### 4.5.2 Purificação/Desativação da superfície do pirocloro

A Figura 4.8 evidencia os resultados de FTIR para o coletor aplicado industrialmente e para amostras pré-selecionadas. As bandas de absorção foram identificadas de acordo com Lima, Brandão e Peres (2005), Gibson, Kelebek e Aghamirian (2021) e National (2023) para estudos com outras aminas e ácido acético. As vibrações identificadas foram as deformações C-H em alifáticos ( $2917, 2850\text{cm}^{-1}$ ); deformação axial C=O de carboxilatos ( $1734\text{cm}^{-1}$ ); deformação angular simétrica de  $\text{NH}_2$  ( $1570\text{ cm}^{-1}$ ); deformações angulares de N-H ( $1525\text{ cm}^{-1}$ ), de  $\text{CH}_2$  ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) e de  $\text{CH}_3$  ( $1388\text{ cm}^{-1}$ ); deformações C-N em alifáticos ( $1217\text{ cm}^{-1}$ ). As bandas identificadas são correspondentes às funções orgânicas presentes no coletor identificado pelo fabricante como acetato-trimetilenodiamina.

Não foi possível observar diferenças entre as amostras iniciais e as amostras tratadas através do infravermelho. Isso pode ter ocorrido devido à preparação da amostra para a análise de FTIR onde foi necessário cominuir o sólido.

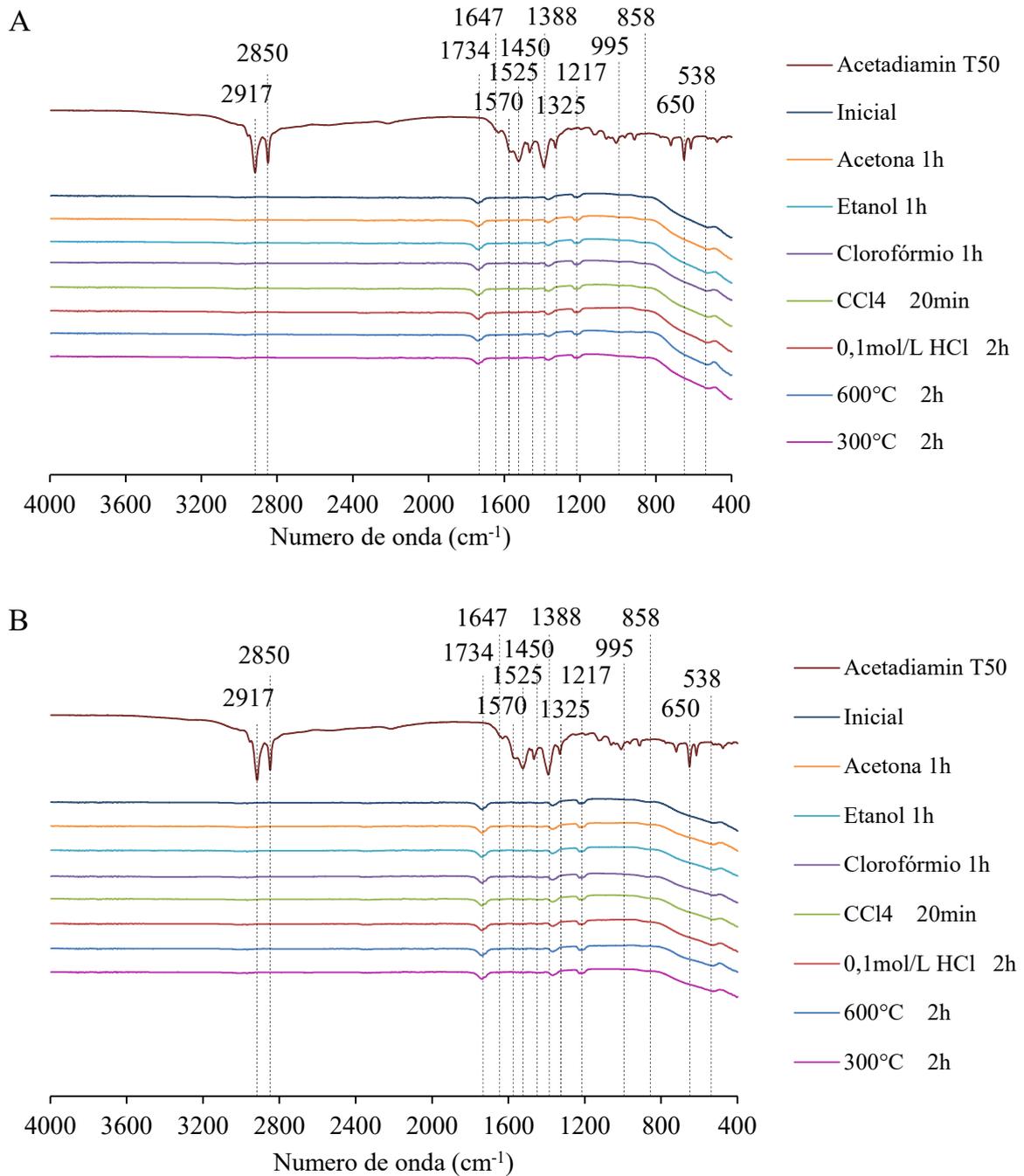


Figura 4.8 – Análise de infravermelho para coletor Acetadamin T50, do concentrado de pirocloro inicial (sem tratamento) e após os tratamentos para as faixas granulométricas -38µm (A) e -212+53µm (B).

A Figura 4.9, por sua vez, mostra a evolução de carbono orgânico total e nitrogênio total obtidos nos licores do tratamento das amostras por dessorção ácida. Observa-se para a amostra -38µm (Figura 4.9A) que os valores obtidos para COT e NT são superiores aos valores obtidos

na amostra -212+53 $\mu\text{m}$  (Figura 4.9B), condizente com uma maior área superficial específica para partículas mais finas e, portanto, com uma maior quantidade adsorvida do reagente. Os resultados mostram que a remoção máxima de COT ocorre em 120 minutos para quase todas as concentrações de HCl. O NT apresenta tendência diferente, atingindo máxima remoção em 120 minutos apenas para HCl 0,1mol/L.

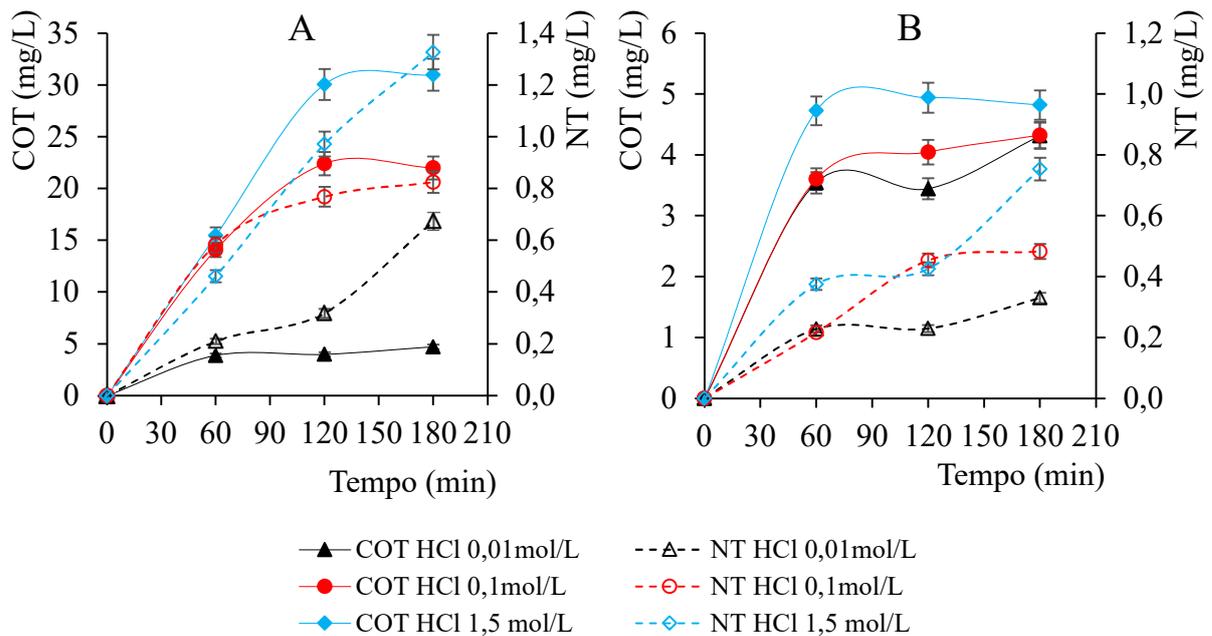


Figura 4.9 – Carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) no licor do concentrado de pirocloro tratados com dessorção ácida. (A) -38 $\mu\text{m}$ , (B) -212+53 $\mu\text{m}$ .

Embora seja possível observar ainda que a lixiviação em condições extremas de acidez (HCl 1,5mol/L) em 120 minutos tenha promovido melhores resultados para concentração de COT (30,06mg/L -38 $\mu\text{m}$  e 4,94mg/L -212+53 $\mu\text{m}$ ) e NT (1,32mg/L -38 $\mu\text{m}$  e 0,75mg/L -212+53 $\mu\text{m}$ ) no licor, indicando maior remoção do reagente da superfície, as condições para o experimento não são seguras do ponto de vista da operação para a reprodução em maior escala.

A Figura 4.10 mostra a evolução da concentração de cálcio das amostras durante o processo de dessorção ácida. De maneira semelhante à remoção de orgânicos, observa-se o aumento da remoção de cálcio com o tempo e com o aumento da concentração do agente

lixiviante. Os resultados indicam uma solubilização de até 80mg/L de Ca para as amostras nas condições mais drásticas de lixiviação (1,5mol/L, 70°C).

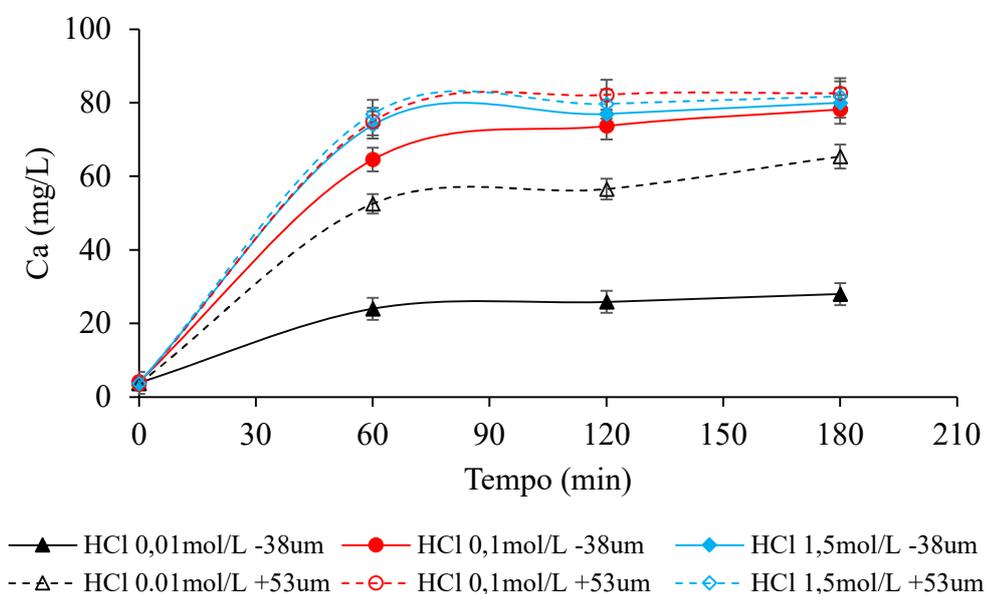


Figura 4.10 – Evolução da lixiviação de Ca da amostra de concentrado de pirocloro.

Observa-se também, na amostra em tempo zero, coletada imediatamente após o contato do sólido com o agente lixiviante, uma concentração de Ca da ordem de 4mg/L e, após 60 minutos, há uma tendência a estabilização da concentração de cálcio no licor. O Ca pode estar sendo lixiviado de minerais levemente solúveis (carbonatos e fosfatos) presentes na amostra como ankerita e apatita. Por outro lado, a remoção de orgânicos baseado na análise de COT e NT progride até 120 ou 180 minutos, dependendo da condição e da granulometria da amostra.

Para se manter as condições de trabalho em segurança e posteriormente reproduzir os ensaios associando a dessorção ácida ao tratamento térmico optou-se por selecionar a condição de dessorção ácida com ácido clorídrico a 0,1mol/L (pH 1), um pouco mais ácida do que a flotação da etapa *cleaner* no circuito industrial para não forçar uma solubilização excessiva dos minerais presentes na amostra.

A Tabela IV.4 e a Figura 4.11 apresentam os resultados obtidos para o tratamento térmico das amostras em duas temperaturas distintas. Percebe-se que a ação da temperatura não provocou perda considerável de massa (aproximadamente 0,60% para 300°C e 1,36% para

600°C). No entanto, após o experimento percebeu-se uma modificação mais intensa na cor da amostra para a temperatura mais elevada. Essa mudança na cor da amostra pode estar relacionada a perda de umidade, água de cristalização e recristalização do pirocloro discutidos previamente na análise termogravimétrica, mas também a provável remoção do coletor adsorvido.

Tabela IV.4 – Perda de massa no tratamento térmico do concentrado de minério de nióbio -212+53 $\mu$ m.

Temperatura (°C)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda (%)	Perda média (%)
300	5,0026	4,9694	0,6637	0,5804
	5,0088	4,9839	0,4971	
600	5,0129	4,9380	1,4941	1,3655
	5,0131	4,9511	1,2368	

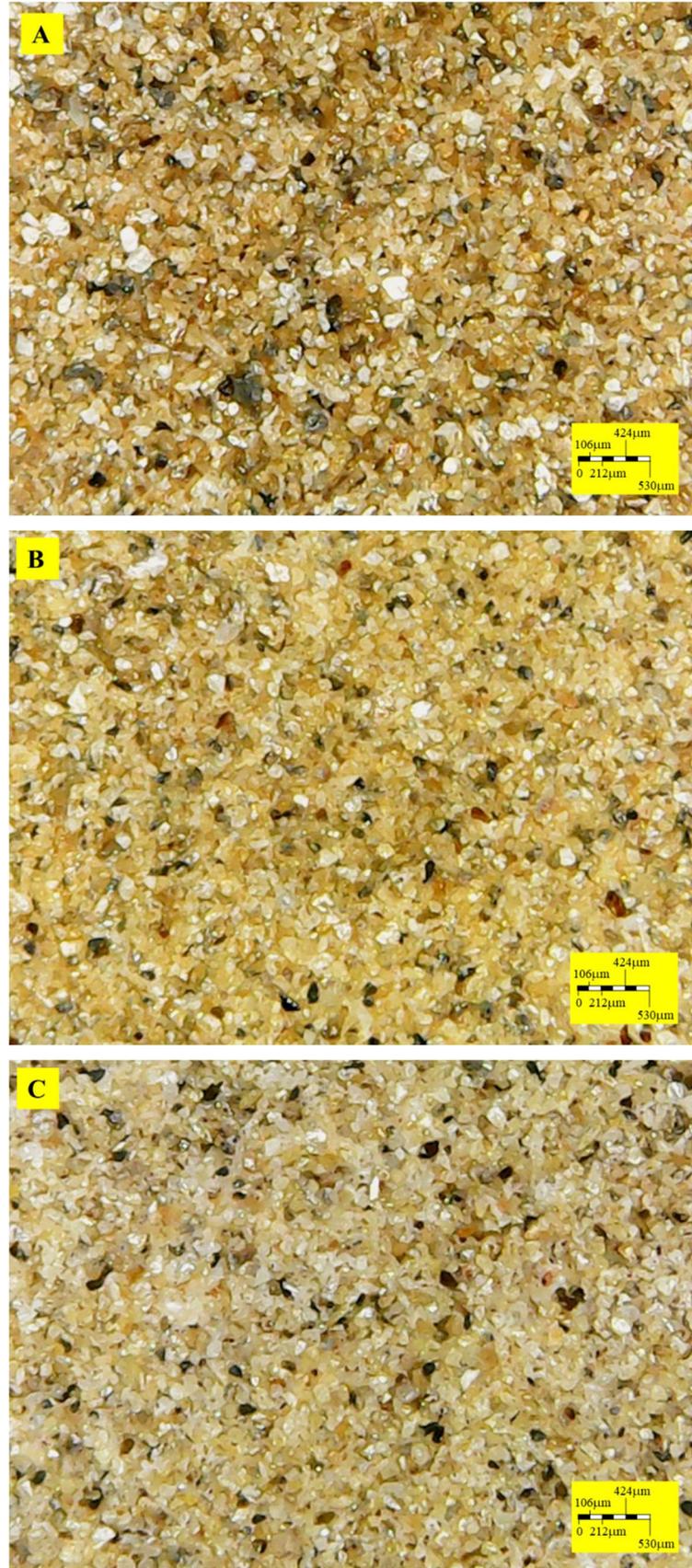


Figura 4.11 – Amostras do concentrado de pirocloro -212+53µm antes (A) e após o tratamento térmico a 300°C (B) e 600°C (C).

Desses resultados iniciais propôs-se ainda a realização da associação do tratamento térmico com a dessorção ácida na seguinte ordem: dessorção ácida HCl 0,1mol/L seguido de tratamento térmico 300°C; tratamento térmico 300°C seguido de dessorção ácida HCl 0,1mol/L. Essas duas técnicas associadas poderiam além de promover a remoção do coletor contribuiriam para dissolução de eventuais fases contaminantes como os carbonatos, por exemplo.

A Figura 4.12 mostra a flotabilidade obtida para as amostras inicial e para as amostras tratadas. Observa-se que o tratamento com extração por solventes e lixiviação ácida isolados não promoveram uma redução significativa da flotabilidade para ambas as faixas granulométricas. Em algumas situações é possível, inclusive, observar o aumento da flotabilidade, sobretudo nas lixiviações ácidas.

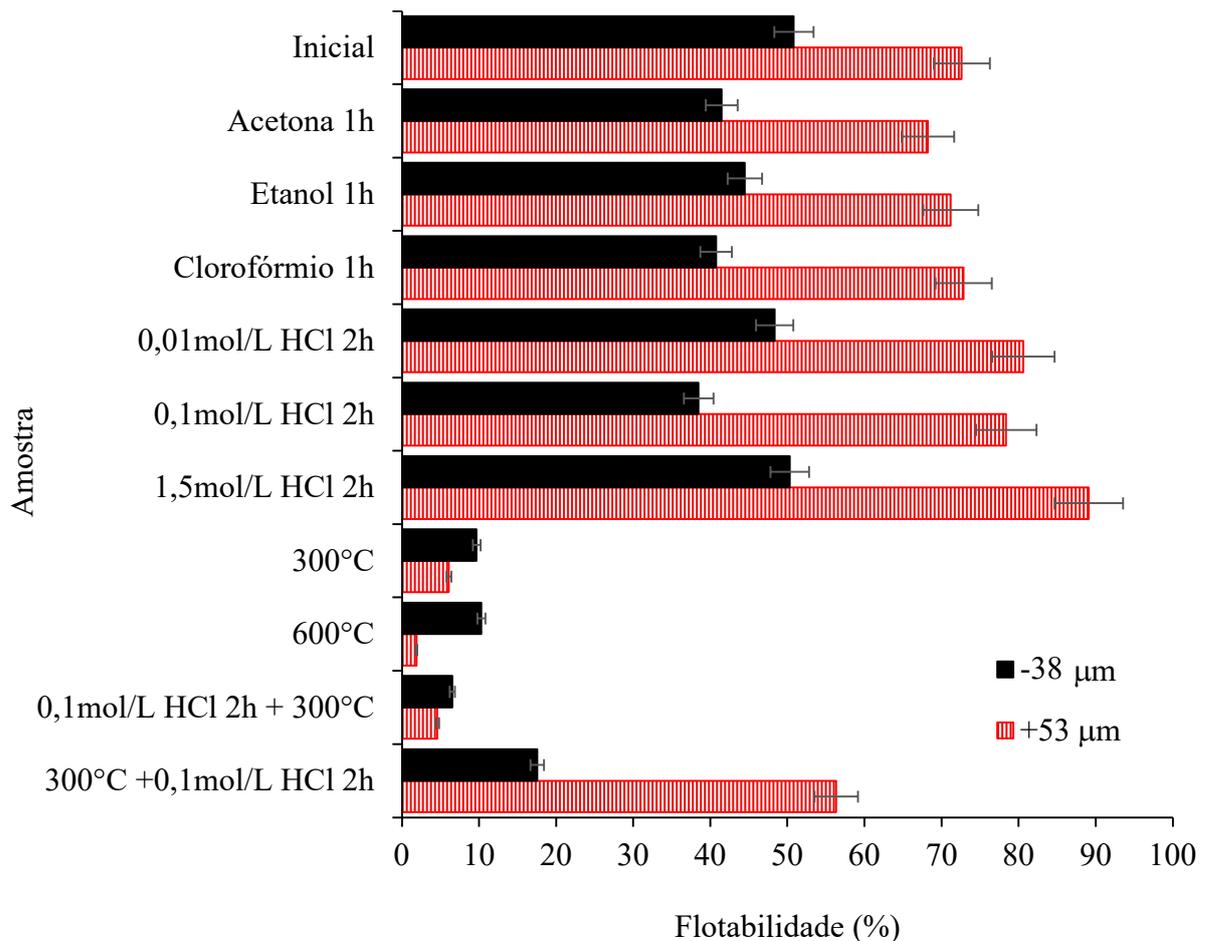


Figura 4.12 – Flotabilidade do concentrado de pirocloro inicial após a dessorção por solvente, dessorção ácida, tratamento térmico e combinação dessas duas últimas técnicas.

O tratamento térmico e as associações de dessorção ácida e tratamento térmico promoveram maior redução na flotabilidade da amostra. Para o tratamento térmico, a redução na flotabilidade atingiu 81 e 80% (-38 $\mu$ m) e 92 e 97% (-212+53 $\mu$ m) para 300 e 600°C, respectivamente. As associações de dessorção ácida e tratamento térmico promoveram uma redução de flotabilidade da ordem de 88% (-38 $\mu$ m) e 94% (-212+53 $\mu$ m) para ambas as granulometrias. A associação na ordem inversa, no entanto, promoveu menores reduções na flotabilidade, 76% e 22% para -38 $\mu$ m e -212+53 $\mu$ m, respectivamente. Observa-se ainda que a maior redução de flotabilidade ocorreu para o tratamento térmico a 600°C, no entanto, a mudança de cor mais intensa na amostra pode indicar a possibilidade de alterações de características dos minerais.

Gibson, Kelebek e Aghamiriam (2021) em um trabalho recente também promoveram a purificação/desativação de uma amostra de pirocloro oriunda da concentração mineral por flotação. Em seu trabalho, os autores utilizaram uma amostra de concentrado de pirocloro (86,2% de pirocloro) submetida a lixiviação ácida com HCl 20g/L (0,55mol/L) em polpa contendo 20% de sólidos, durante 4h a 50°C. Em seguida, os autores realizaram o tratamento térmico a 200°C por 45 minutos. Apesar de não discutirem os resultados da purificação/desativação da superfície do concentrado de pirocloro, os autores utilizaram essa amostra posteriormente para determinação do mecanismo de adsorção de amina (Duomeen 16, Akzo Nobel).

Frente aos resultados, a associação de dessorção ácida com HCl a 0,1mol/L em temperatura de 70°C, por 120min, concentração de sólidos de 20g/L e 300rpm seguida de tratamento térmico a 300°C, 120min e 5g/cadinho, que possibilitou uma redução de 94% na flotabilidade do concentrado de pirocloro foi escolhida como condição de purificação/desativação da amostra.

#### 4.6 Conclusão

A amostra utilizada nesse trabalho é um concentrado de minério de nióbio brasileiro, composto por 61,8% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 16,5% CaO, 7,19% TiO<sub>2</sub>, 6,30% Na<sub>2</sub>O, 1,65% SiO<sub>2</sub>, 1,37% ThO<sub>2</sub>, 1,25% C e 2,3% PPC. Mineralogicamente, a amostra é composta por 91,9% de pirocloro, 1,9%

de ilmenita, 1,6% de anatásio, 1,5% de silicatos (biotita e microclima), 1,5% de carbonatos (siderita e ankerita). Entretanto, na fração -212+53 $\mu$ m, o teor de pirocloro pode chegar a 92,8%, enquanto na fração -38 $\mu$ m esse teor é de 87,0%. A amostra apresenta-se com partículas abaixo de 212 $\mu$ m ( $d_{10} = 32\mu$ m;  $d_{50} = 58\mu$ m e  $d_{80} = 78\mu$ m) e, para minimizar o arraste de partículas finas na microflotação, utilizou-se a amostra -212+53 $\mu$ m e extensor de tubo de Hallimond com 20cm.

A dessorção por solventes avaliada com acetona, etanol, clorofórmio e tetracloreto de carbono não promoveu redução significativa da flotabilidade da amostra. Isso pode estar associado a uma baixa interação entre o coletor e as quatro substâncias extratantes, bem como a possibilidade do agente extratante se adsorver na superfície do pirocloro. A dessorção ácida, utilizada de forma isolada, também não promoveu uma redução na flotabilidade.

O tratamento térmico e as associações de dessorção ácida e tratamento térmico promoveram reduções na flotabilidade de diferentes magnitudes. A maior redução de flotabilidade (97%) ocorreu para a amostra -212+53 $\mu$ m submetida ao tratamento térmico a 600°C. No entanto, essa redução foi acompanhada de modificação intensa na cor da amostra pode estar relacionado a alterações na estrutura do mineral.

Considera-se, portanto, a condição de associação de dessorção ácida (HCl 0,1mol/L, 70°C, 120min, 20g/L e 300rpm) e tratamento térmico (300°C, 120min e 5g/cadinho) com redução de flotabilidade de 94% como a condição ideal para a produção de amostras de pirocloro adequadas para estudos fundamentais.

#### 4.7 Referências

BALTAR, C. A. M. **Flotação: em nova abordagem**. Recife: Ed. UFPE, 2021.

BATISTELI, G. M. B. **Amina residual na flotação catiônica reversa de minério de ferro**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007. [hdl.handle.net/1843/MAPO-7R5PXY](http://hdl.handle.net/1843/MAPO-7R5PXY)

BULATOVIC, S. M. 22 – Flotation of niobium. In: **Handbook of flotation reagents: Chemistry, Theory and Practice. Flotation of Gold, PGM and Oxide Minerals**. Elsevier, 2010, p. 111–125. [doi.org/10.1016/B978-0-444-53082-0.00022-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53082-0.00022-6)

CHELGANI, S. C.; HART, B.; MAROIS, J.; OURRIBAN, M. Study of pyrochlore matrix composition effects on froth flotation by SEM-EDX. **Minerals Engineering**, v. 30, p. 62–66, 2012a. [doi.org/10.1016/j.mineng.2012.02.009](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.02.009)

CHELGANI, S. C.; HART, G.; MARROIS, J.; OURIBAN, M. Study of pyrochlore surface chemistry effects on collector adsorption by TOF-SIMS. **Minerals Engineering**, v. 39, p. 71–76, 2012b. [dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2012.07.014](https://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2012.07.014)

CHELGANI, S. C. **Study on the surface chemistry behavior of pyrochlore during froth flotation**. 2013. Tese (Doutorado em Geologia) – The School of Graduate and Postdoctoral Studies, University of Western Ontario, London, 2013. [ir.lib.uwo.ca/etd/1675](http://ir.lib.uwo.ca/etd/1675)

CORDEIRO, P. F. O.; BROD, J. A.; PALMIERI, M.; OLIVEIRA, C. G.; BARBOSA, E. S. R.; SANTOS, R. V.; GASPAR, J. C.; ASSIS, L. C. The Catalão I niobium deposit, central Brazil: Resources geology and pyrochlore chemistry. **Ore Geology Reviews**, v. 41, n. 1, p.112-121, 2011. [doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.06.013](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.06.013)

DANA, J. D. **Manual de mineralogia**. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico AS, 1969.

DUFRESNE, C.; GOYETTE, G. **The production of ferroniobium at the Niobec mine**. International Symposium Niobium 2001. **Anais...** Orlando: 2001. [niobium.tech/en/pages/gateway-pages/pdf/technical-papers/the\\_production\\_of\\_ferroniobium\\_at\\_the\\_niobec\\_mine](http://niobium.tech/en/pages/gateway-pages/pdf/technical-papers/the_production_of_ferroniobium_at_the_niobec_mine)

ESPINOSA-GOMEZ, R.; FINCH, J. A.; LAPLANTE, A. R. Effects of the type of water on the selective flotation of pyrochlore from niobec. **Colloids and Surfaces**, v. 26, p. 333–350, 1987. [doi.org/10.1016/0166-6622\(87\)80125-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(87)80125-7)

FAUCHER, J. A. Minerals beneficiation - Concentration of pyrochlore ores. p. 255–258, 1964.

FERGUS, A. J.; SULLIVAN, G. V. Microflotation studies of some columbium-tantalum minerals. **Bureau of Mines**, v. 7189, 1968.

GIBSON, C. E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literature and the current state of industrial operations. **International Journal of Mineral Processing**, v. 137, p. 82–97, 2015. [doi.org/10.1016/j.minpro.2015.02.005](https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.02.005)

GIBSON, C. E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Pyrochlore flotation from silicate gangue minerals: Amine adsorption mechanisms and the effect of modifying reagents. **Minerals Engineering**, v. 171, p. 1-12, 2021. [doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107100](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107100)

GUIMARÃES, H. N.; WEISS, R. A. **The complexity of the niobium deposits in the alkaline-ultramafic intrusions Catalão I and II - Brazil**. International Symposium on Niobium 2001, p. 37–51, 2001.

HOGART, D. D. **A mineralogical study of pyrochlore and betafite**. 1959. Tese (Doutorado em Ciências Geológicas) – Departamnt of Earth and Planetary Sciences, McGill University, Montreal, 1959. [escholarship.mcgill.ca/concern/theses/9593tz946](http://escholarship.mcgill.ca/concern/theses/9593tz946)

ISSA FILHO, A.; RIFFEL, B. F.; SOUSA, C. A. F. **Some aspects of the mineralogy of CBMM niobium deposit and mining and pyrochlore ore processing - Araxá, MG - Brazil.** International Symposium Niobium 2001, p. 2-5, 2001

LEJA, J. **Surface chemistry of froth flotation.** New York: Plenum Press, 1982. 758p.

LIMA, R. M. F.; BRANDÃO, P. R. G.; PERES, A. E. C. The infrared spectra of amine collectors used in the flotation of iron ores. **Minerals Engineering**, v. 18, p. 267-273, 2005. [doi.org/10.1016/j.mineng.2004.10.016](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.10.016)

LIU, M.; LI, H.; JIANG, T.; LIU, Q. Flotation of coarse and fine pyrochlore using octyl hydroxamic acid and sodium oleate. **Minerals Engineering**, v. 132, p. 191–201, 2019. [doi.org/10.1016/j.mineng.2018.12.014](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.12.014)

MORAIS, C. A.; ALBUQUERQUE, R. O.; LADEIRA, A. C. Q. Processos físicos e químicos utilizados na indústria mineral. **Química Nova na Escola**, n 8, p 9-17. 2014. [qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/08/04-CTN2.pdf](http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/08/04-CTN2.pdf)

NATIONAL Institute of Standards and Technology (NIST). Acetic acid. Disponível em: <<https://vpl.astro.washington.edu/spectra/c2h4o2.htm>> e <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64197&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC>> Acesso em 16/05/2023.

NI, X.; PARRENT, M.; CAO, M.; HUANG, L.; BOUAJILA, A.; LIU, Q. Developing flotation reagents for niobium oxide recovery from carbonatite Nb ores. **Minerals Engineering**, v. 36–38, p. 111–118, 2012. [doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.003](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.003)

NI, X.; LIU, Q. Adsorption behaviour of sodium hexametaphosphate on pyrochlore and calcite. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 52, n. 4, p. 473–478, 2013a. [doi.org/10.1179/1879139513Y.00000000088](https://doi.org/10.1179/1879139513Y.00000000088)

PARAÍSO FILHO, O. S.; FUCCIO JUNIOR, R. **Mining, ore preparation and ferroniobium production at CBMM.** Niobium 1981, p. 113-132, 1981.

PERES, A. E. C.; ARAÚJO, A. C. A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. In: CHAVES, A. P. (Ed.). **Teoria e prática do tratamento de minérios.** São Paulo: Signus, 2009. p. 484.

PERRAULT, G.; MANKER, E. A. **Geology and mineralogy of niobium deposits.** Niobium 1981, p. 3-77, 1981.

PINKUSS, M.; GUIMARÃES, H. N. **Mining, ore preparation and ferro-niobium production at mineração Catalão.** Niobium 1981, 1981

SAMSONOV, G. V.; KONSTANTINOV, V. I. **Tantalum and niobium.** Moscow: State Scientific Technical Publishing Literature on Ferrous and Non-ferrous Metallurgy, 1960. [apps.dtic.mil/sti/citations/AD0648038](https://apps.dtic.mil/sti/citations/AD0648038)

SANTOS, H. N.; NEUMANN, R. **Caracterização mineralógica de pirocloro relacionado a carbonatitos**. Jornada de iniciação científica, XXI. **Anais...** Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), 2013. [mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1404](http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1404)

SILVA, J. D.; GONÇALVES, D.; RUFINO, P. C.; MORINIGO, E.; SOUZA, W. A. **Produção de nióbio a partir do beneficiamento de rocha fresca da mina de boa vista**. Seminários de Redução, Minério de Ferro e Aglomeração. **Anais...**2017. v. 47, n. 2, p. 208-216.

TREYBAL, R. E. Leaching. In: \_\_\_\_\_. **Mass-Transfer operations**. 3<sup>a</sup> ed. Singapura: McGraw-Hill Book, 1981. Cap. 13, p. 717-7

WILLS, B. A.; FINCH, J. A. **Wills' Mineral Processing Technology**: An introduction to the practical aspects os ore treatment and mineral recovery. 8 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2016.

## **CAPÍTULO 5: Estudo da influência de eletrólitos comuns a água de reuso no processamento de minérios de nióbio na carga superficial/potencial zeta de pirocloro**

### **5.1 Introdução**

Os bens minerais, em sua maioria, são encontrados na natureza associados a uma matriz mineral, comumente chamada de rocha. Quando um ou mais minerais apresentam interesse econômico aquele material ou a rocha passam a ser chamados de minério. No entanto, a maioria dos bens minerais precisam passar por um processo de concentração para que tenham sua aplicação viabilizada em outras indústrias.

Nesse contexto, existem diversas formas de concentrar e separar um determinado mineral de interesse dos outros minerais do minério utilizando suas propriedades intrínsecas ou através da indução das propriedades nos minerais. Em processos de concentração por métodos gravíticos, magnéticos, elétricos, ou, recentemente, através de operações de *ore sorting*, as propriedades que diferenciam os minerais são características próprias e se manifestam naturalmente. A flotação, por outro lado, necessita da indução ou do reforço da propriedade diferenciadora, conhecida como hidrofobicidade.

A indução da propriedade diferenciadora ocorre através da interação de reagentes com a superfície das partículas minerais. Grande parte dessas interações é governada pela atração eletrostática entre a superfície mineral carregada e a região carregada do reagente. No entanto, a carga de superfície dos minerais pode ser alterada de acordo com a característica química e físico-química da água, em razão da adsorção de eletrólitos característicos. A magnitude dessa adsorção pode ser tão significativa que a carga de superfície pode sofrer uma reversão de sinal, dependendo dos eletrólitos adsorvido.

Ao longo desse capítulo será desenvolvida a contextualização desse trabalho explorando a modificação do potencial zeta em função de eletrólitos presente na água de reuso.

## 5.2 Revisão bibliográfica

### 5.2.1 Flotação

A flotação é, sem dúvida, o método de concentração mineral mais importante e versátil aplicado para a separação mineral (WILLS e FINCH, 2016). A *flotação em espuma*, ou simplesmente flotação, é um processo físico-químico de separação de partículas sólidas que explora as características de superfície das partículas através das propriedades das interfaces sólido-líquido, líquido-gás, sólido-gás (PERES e ARAÚJO, 2009; WILLS e FINCH, 2016; BALTAR, 2021).

Em um sistema típico de flotação, a fase sólida é representada pelos minerais que se desejam separar (minerais de interesse e a ganga), sendo a fase líquida sempre a água, e a fase gasosa, o ar. O mecanismo de separação das fases em um sistema dinâmico consiste na seleção e no carregamento de partículas com superfícies hidrofóbicas (interface sólido-líquido) através de uma bolha (interface sólido-gás) para a espuma transitariamente estável (interface líquido-gás) (WILLS e FINCH, 2016; BALTAR, 2021)

A hidrofobicidade é, portanto, a característica imprescindível para a separação mineral através da flotação. O conceito de hidrofobicidade está relacionado à umectabilidade ou a capacidade de uma partícula ser molhada pela água. Nesse contexto, as partículas hidrofóbicas possuem menor afinidade por substâncias polares, como é o caso da água, e apresentam maiores interações com substâncias apolares, como o ar, por exemplo, que é composto por substâncias apolares ( $N_2$ ,  $O_2$  e  $CO_2$ , principalmente) (BALTAR, 2021)

Minerais naturalmente hidrofóbicos são pouco comuns na natureza (grafita, molibdenita, talco, carvão, ouro e prata nativos). Em sua maioria, os minerais apresentam caráter hidrofílico, ao serem imersos em água, em razão da geração de carga em sua superfície, o que dificultaria a aplicação da flotação como método de separação da maioria dos minerais. No entanto, a característica hidrofóbica pode ser induzida na superfície do mineral que se deseja flotar através da aplicação de reagentes surfactantes diversos. A interação desses reagentes com os minerais, bem como a geração de carga e a estabilidade da espuma são estudados através das propriedades das interfaces.

## 5.2.2 Propriedades das interfaces

A caracterização das propriedades das interfaces requer, inicialmente, a definição do conceito de fase e interface. Uma fase pode ser definida como uma porção homogênea, fisicamente distinta e mecanicamente separável de um sistema (LEJA, 1982; RABOCKAI, 1979). De maneira simplificada, também pode ser definida como uma região de composição química e propriedades físicas e mecânicas homogêneas.

Os três estados da matéria podem ser considerados fases distintas delimitadas pelas superfícies que as contém. A interface é a superfície que separa as duas fases, ou seja, a fronteira entre duas fases. Essa fronteira consiste em uma região bidimensional onde há transição contínua da propriedade de uma fase para outra fase. No limite inferior da interface predominam as propriedades da fase inferior enquanto no limite superior da interface predominam as propriedades da fase superior (LEJA, 1982).

Considerando ainda os estados da matéria, é possível identificar cinco interfaces presentes na flotação: sólido-sólido, líquido-líquido, sólido-líquido, líquido-gás e sólido-gás (LEJA, 1982). Dentre essas interfaces destacam-se as três últimas como as mais importantes para a flotação nas quais as propriedades das interfaces podem se manifestar. A interface sólido-sólido pode ser observada em uma partícula mista do mineral de interesse enquanto a interface líquido-líquido pode ser observada na presença de líquidos (reagentes) imiscíveis, onde é necessária a emulsificação (LEJA, 1982; RABOCKAI, 1979).

Os reagentes na flotação, em geral os reagentes orgânicos, manifestam sua ação nas três principais interfaces (PERES e ARAÚJO, 2009). Na interface sólido-líquido, principalmente, pode ser observado o fenômeno de adsorção. Esse fenômeno é responsável pela transformação da superfície hidrofílica em hidrofóbica, por exemplo. A adsorção é um fenômeno de concentração de um determinado agente na interface sólido-líquido e, por ser a interface uma região bidimensional é comum referir a esse fenômeno como sendo uma relação entre massa e área (RABOCKAI, 1979).

A adsorção ocorre através da manifestação de diversas formas de ligação entre os reagentes (adsorvato) e a partícula mineral (adsorvente). A adsorção física (fisiossorção) ocorre quando é possível observar que forças de van der Waals e forças coulombianas são as responsáveis por atrair e manter o adsorvato na superfície da partícula mineral. A adsorção

física pode ocorrer ainda em multicamadas e, nesse caso, é facilmente reversível. Por outro lado, a quimiossorção também pode ser observada em alguns sistemas de flotação quando a ligação entre adsorvato-adsorvente se dá através de ligações iônicas, covalentes ou mesmo ligação de hidrogênio. Nesse caso os sítios de adsorção são específicos e não há tendência a formação de multicamadas, dificultando a dessorção de reagentes adsorvidos (LEJA, 1982; RABOCKAI, 1979).

Outra grandeza importante para a flotação e que se manifesta na interface líquido-gás é a tensão superficial. Embora esse termo refira-se exclusivamente a tensão interfacial (termo genérico) para o sistema constituído pelo líquido e seu vapor, a tensão superficial é aplicada comumente a qualquer interface líquido-gás.

O conceito de tensão superficial pode ser definido sob três óticas, entretanto, sua compreensão não é trivial. Do ponto de vista químico, a tensão superficial surge devido à resistência das moléculas superficiais em formar ligações. No interior do líquido, todas as moléculas interagem com as suas moléculas vizinhas enquanto na superfície uma região das moléculas fica sem interação, resultando em uma força de atração dessa molécula para o sio do líquido. Tal condição, permite observar que pequenas gotas do líquido apresentam superfície curva a esférica, enquanto em volume maior a superfície é plana.

Do ponto de vista termodinâmico, a tensão superficial é definida com base na energia necessária para trazer a molécula do seio da solução para a superfície e pode ser representado pela variação da energia livre de superfície ( $\Delta G_S$ ) (RABOCKAI, 1979).

O conceito mecânico talvez seja o mais compreensível por se tratar de algo prático e visual. A tensão superficial é definida como o trabalho mecânico necessário para produzir um incremento unitário de área em um processo isotérmico e reversível (RABOCKAI, 1979). Em outras palavras, considerando um filme líquido em uma moldura quadrada com um dos lados móvel, a tensão superficial será o trabalho unitário necessário para incrementar a área do filme líquido no interior da moldura ao mover uma das partes.

O conceito de tensão superficial e sua utilização a favor do processo de flotação são muito importantes. A estrutura dos reagentes de flotação, por possuir um grupo funcional polar e cadeia carbônica apolar, tendem a se encaminhar e se acumular na interface. Quando esses reagentes se acumulam na interface líquido-gás, a tensão superficial do líquido é reduzida, a interface se afina e há possibilidade de formação de uma espuma estável para o processo (LEJA, 1982; RABOCKAI, 1979; PERES e ARAÚJO, 2009).

A terceira grandeza importante para o processo de flotação é uma propriedade elétrica conhecida como potencial zeta (PERES e ARAÚJO, 2009). O conceito de potencial zeta será apresentado no tópico seguinte, juntamente com a descrição do modelo da dupla camada elétrica e outros conceitos fundamentais. Entretanto, antes de apresentar esses conceitos, será tratado de maneira simplificada a origem de carga nos minerais.

Os minerais, em sua maioria, ao entrar em contato com a água ou soluções adquirem carga e permitem a manifestação de propriedades elétricas. A origem da carga nas partículas minerais pode variar de acordo com o mineral. A carga pode surgir de uma característica estrutural do sólido ou mesmo a partir da interação do sólido com a água e seus íons (PARKS, 1975; BALTAR, 2021)

A origem da carga em minerais da classe dos óxidos e hidróxidos está relacionada a interação dos minerais com a água. A fratura das partículas expõe superfícies desbalanceadas (carga) que ao entrar em contato com a água tornam-se hidroxiladas (M-OH). Essa superfície M-OH apresenta caráter anfótero, podendo interagir com  $H^+$  ou sofrer hidrólise, conforme apresentado esquematicamente nas equações (5.1) e (5.2) (FUERSTENAU, 1970; PARKS, 1975; BALTAR, 2021).



Em silicatos argilosos (*clay silicates*) a origem da carga está associada à substituição isomórfica de  $Al^{3+}$  por  $Si^{4+}$  na estrutura dos tetraedros ou por  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  na estrutura dos octaedros. No entanto, há também a contribuição semelhante a origem dos óxidos nas partículas que não foram fragmentadas no plano de clivagem basal dos silicatos argilosos. Portanto, a carga nos silicatos argilosos, é resultante dessa composição intrínseca e da interação com o meio (PARKS, 1975).

Em minerais de sais pouco solúveis, como a barita ( $BaSO_4$ ), a carga tem origem na dissolução não estequiométrica do bário e do sulfato. Nesse caso, a superfície fica desbalanceada com a solubilização não estequiométrica de uma das duas espécies (PARKS, 1975).

### 5.2.3 Modelo da dupla camada elétrica

O modelo da Dupla Camada Elétrica (DCE) é suficiente para explicar diversos fenômenos interfaciais em processamento mineral, não só a flotação, mas também na adsorção de reagentes para diversos fins. Fuerstenau e Pradip (2005) enumeraram alguns fenômenos nos quais o modelo da DCE pode apresentar grande aplicabilidade:

- A floculação e dispersão de uma polpa, bem como sua condição reológica, pode ser interpretada à luz do modelo da DCE;
- A adsorção física é controlada pelo sinal e magnitude da carga superficial da partícula;
- A quimiossorção ou adsorção específica pode ser dificultada ou mesmo inibida por uma elevada carga superficial da partícula;
- O fenômeno de atração e recobrimento de partículas maiores por partículas menores (*slime coating*) é explicado pelo modelo da DCE e pelas condições hidrodinâmicas do sistema;
- A cinética de flotação está diretamente relacionada ao efeito da DCE na redução do filme líquido para o contato partícula-bolha;
- A interação de partículas finas, bolhas de ar e de reagentes líquidos está intimamente relacionada à carga de superfície dessas entidades.

Os parâmetros eletrocinéticos relacionados à DCE podem ser medidos através de diversas técnicas dependendo das propriedades do material a ser investigado. No entanto, a interpretação do potencial não é tão simples quanto sua medição. Ainda assim, os métodos de aquisição de parâmetros eletrocinéticos auxiliam na interpretação de fenômenos básicos em processamento mineral.

Como indicado anteriormente, os minerais ao serem imersos em água (solução) são capazes de adquirir carga superficial e gerar uma região interfacial não homogênea em distribuição das cargas. Em outras palavras, na proximidade da partícula (interface) cria-se uma atmosfera de espécies iônicas com carga contrária a da partícula e que tende a se homogeneizar em direção ao seio da solução (BALTA, 2021).

O modelo mais simples de interpretação desse fenômeno é o modelo de Gouy-Chapman ilustrado na Figura 5.1. Nesse modelo, a carga superficial da partícula ( $\sigma_0$ ) atrai íons de carga oposta para a proximidade da partícula e é balanceada pelos íons da camada difusa ( $\sigma_d$ ). A carga superficial gera um potencial na superfície da partícula ( $\psi_0$ ) que decresce rapidamente nas proximidades da superfície do sólido passando, em seguida, para uma redução gradual à medida que se afasta da superfície em razão da neutralização da carga pelas cargas da camada difusa ( $\psi(x)$ ).

O modelo de Gouy-Chapman, apesar de muito útil para explicar fenômenos simples, não se aplica para distâncias próximas à superfície (parâmetro  $\kappa x$ ), nem para elevado potencial superficial ( $\psi_0$ ), devido à sua tratativa matemática. Essas falhas no modelo estão relacionadas ao fato de se considerar os íons em solução como sendo cargas pontuais, sem dimensões.

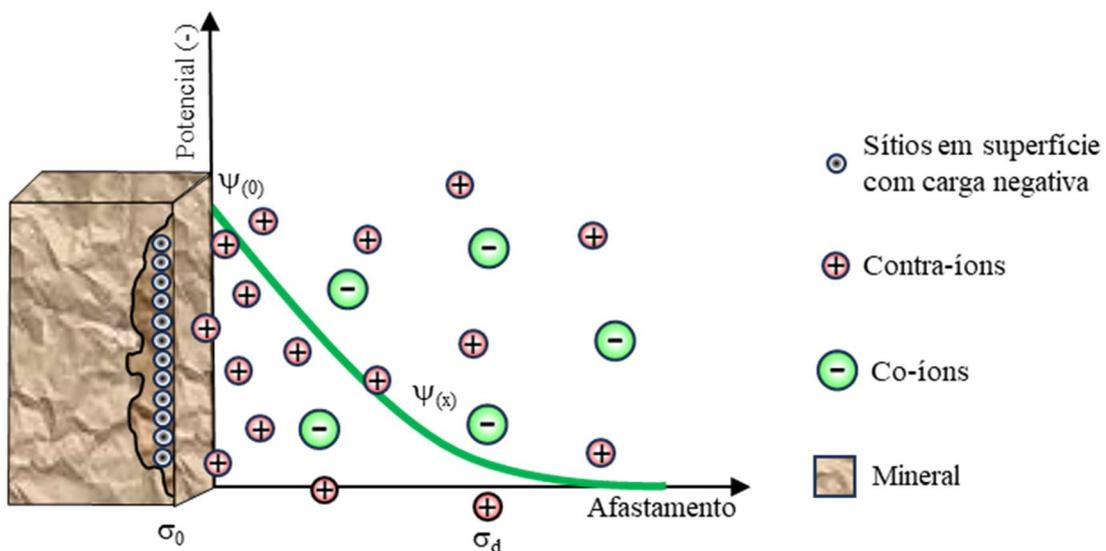


Figura 5.1 – Modelo DCE de Gouy-Chapman com curva de potencial ( $\psi(x)$ ) (Adap. BALTAR, 2021).

O modelo de Stern (Figura 5.2), por sua vez, descreve a DCE considerando o tamanho do íon em solução que será adsorvido à superfície da partícula. Dessa forma, o centro da carga dos íons não pode se aproximar da superfície da partícula a uma distância menor que o seu

próprio raio. Esse primeiro plano de cargas fora da superfície do sólido é conhecido como plano/camada de Stern e apresenta um potencial  $\psi_d$ . De modo semelhante ao modelo de Gouy-Chapman, a carga de superfície é balanceada pelas cargas na camada difusa e o potencial decresce de acordo com a distância da partícula.

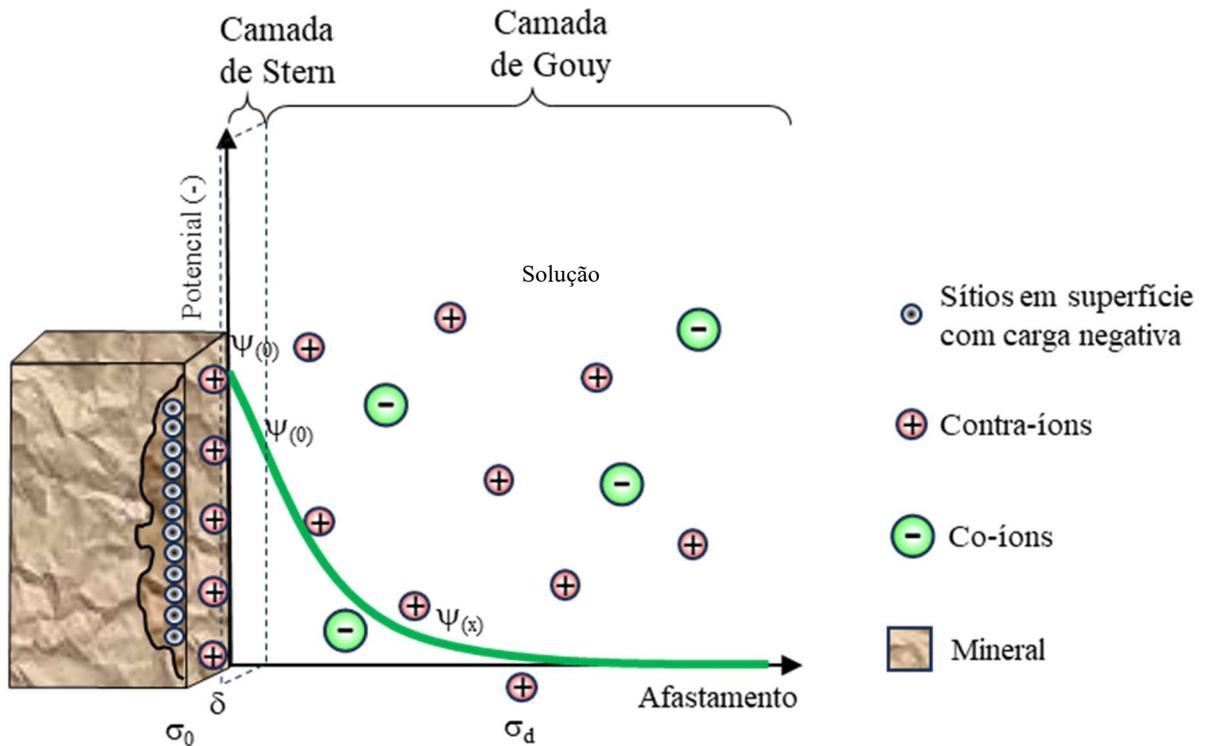


Figura 5.2 – Modelo DCE de Stern com curva de potencial ( $\psi(x)$ ) (Adap. BALTAR, 2021).

Esse mesmo modelo conceitual de Stern evoluiu, mais tarde, para o modelo DCE de Stern-Grahame. Naquele, os íons que se adsorviam à superfície das partículas e mesmo os íons em solução foram considerados sem a presença das moléculas de solvatação o que confere uma redução no seu tamanho. No modelo de Stern-Grahame (Figura 5.3), os íons adsorvidos especificamente na superfície da partícula perdem suas moléculas de solvatação e constituem o plano interno de Helmholtz (PIH), enquanto os primeiros íons solvatados da camada de Stern constituem o chamado plano externo de Helmholtz (PEH) que marca o início da camada difusa. A camada de Gouy é a última fronteira da interface sólido-líquido e situa-se após a camada de

Stern. Nessa região há um decréscimo de contra-íons e um acréscimo de co-íons que contribui para a redução do potencial elétrico (BALTAR, 2021).

É importante ressaltar que esse modelo não prevê a existência de cargas entre o PIH e a superfície da partícula, enquanto, entre o PEH e a superfície do mineral encontra-se os íons sem as moléculas de solvatação. Considerando esse modelo, observa-se que a carga de superfície ( $\sigma_0$ ) é neutralizada pelas cargas contidas nos PIH ( $\sigma_b$ ) e, também, pela camada difusa ( $\sigma_d$ ).

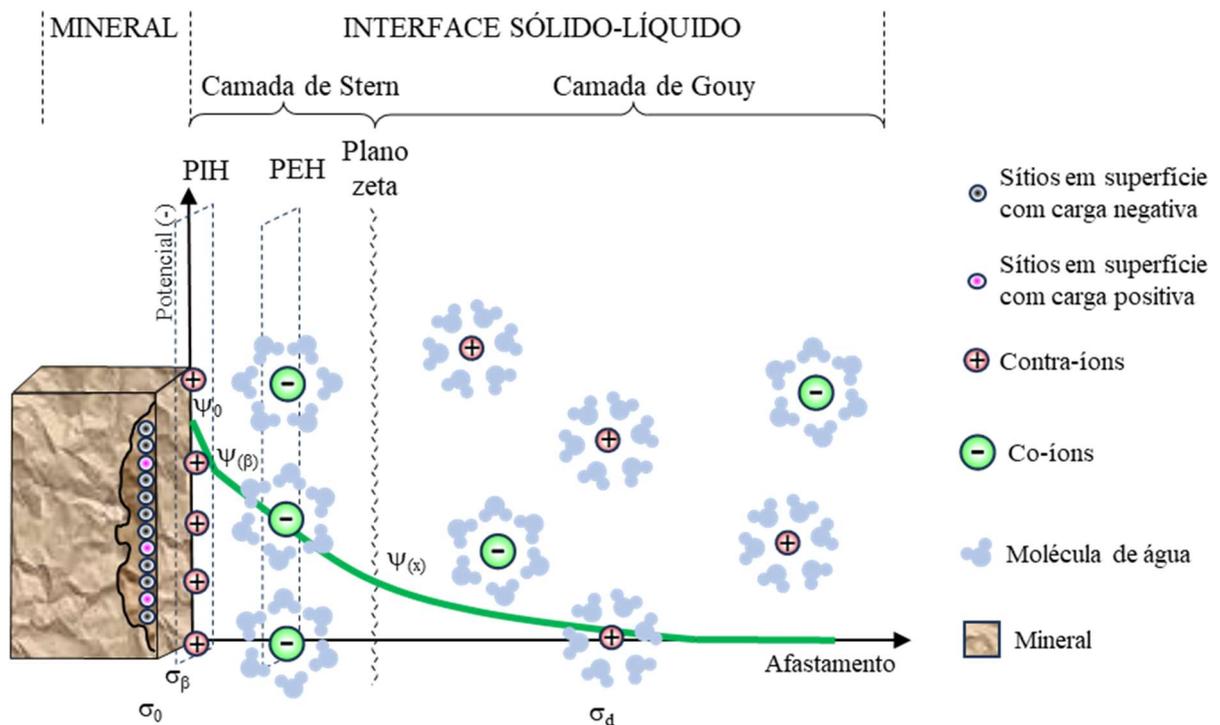


Figura 5.3 – Modelo DCE de Stern-Grahame com curva de potencial ( $\psi(x)$ ) (Adap. BALTAR, 2021).

Em casos específicos, a adsorção no PIH pode ser super equivalente como mostrado na Figura 5.4. Nesse caso, nota-se uma reversão do potencial no PIH que será balanceada pelas cargas distribuídas na camada difusa.

Esses modelos da dupla camada elétrica são bastante úteis na interpretação da adsorção de reagentes e íons na flotação. O modelo mais simplificado (Gouy-Chapman) é característico de uma adsorção física, não específica, puramente eletrostática. Por outro lado, modelos mais complexos como o de Stern e Stern-Grahame representam a adsorção específica de íons. Nela,

os íons são capazes de se desfazerem das moléculas de água de solvatação para se aproximarem mais da superfície da partícula e formar ligações mais fortes do que a atração eletrostática (PARKS, 1975).

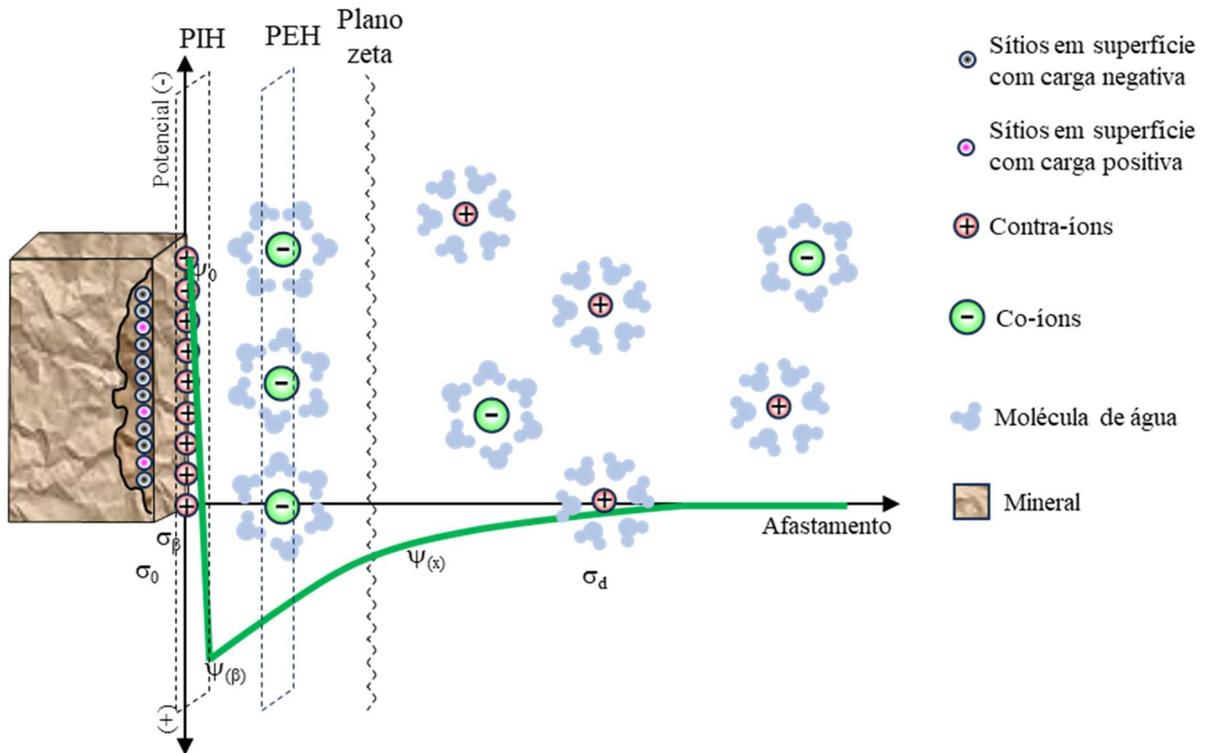


Figura 5.4 – Modelo DCE de Stern-Grahame para adsorção super equivalente com curva de potencial ( $\psi(x)$ ) (Adap. BALTAR, 2021).

Os modelos de DCE apresentados anteriormente, embora não demonstrem, indicam que a partícula ao se movimentar no meio provoca um cisalhamento na camada difusa. Esse cisalhamento ocorre próximo ao plano de Stern ou ao PEH e o movimento diferencial acaba por gerar um potencial eletrocinético que pode ser medido através de quatro técnicas, sendo mais comumente aplicada a eletroforese.

Os fenômenos eletrocinéticos envolvem a interrelação entre os efeitos mecânicos e elétricos na interface de movimento. O potencial eletrocinético é gerado, portanto, no plano de cisalhamento e corresponde ao potencial zeta ( $\zeta$ ), importante grandeza para interpretação do fenômeno de adsorção em flotação. Fisicamente, o potencial zeta pode ser considerado como o potencial no PIH ( $\psi_b$ ), visto que para uma pequena cobertura de adsorção (<30%) os planos

interno e externo de Helmholtz são aproximadamente coincidentes (FUERSTENAU e PRADIP, 2005).

Conforme apresentado no item anterior, a origem da carga superficial nos óxidos e silicatos está relacionada à fragmentação das partículas e a sua interação anfotérica com a água ou com seus componentes ( $H^+$  e  $OH^-$ ). Nessa condição, a carga de superfície e, conseqüentemente, o potencial zeta serão dependentes do pH do meio. Esses íons que determinam a carga superficial dos minerais são identificados como íons determinadores de potencial (IDP) e compreendem não só  $H^+$  e  $OH^-$ , mas também solutos iônicos específicos. Outros conceitos relacionados aos fenômenos eletrocinéticos são apresentados a seguir.

O ponto de carga zero (PCZ) corresponde à condição da solução (pH) na qual a carga de superfície é nula. Essa condição ocorre para valores particulares da atividade dos IDP e é determinado por medida direta da adsorção do IDP. O PCZ apresenta um significado importante para a adsorção de outros íons, especialmente os íons de carga oposta. O sinal da carga de superfície tem grande efeito na adsorção de outros íons por atuarem como contra-íons na composição da DCE (FUERSTENAU e PRADIP, 2005).

Os IDP são íons específicos e dessa forma todos os outros íons podem atuar como contra-íons para a DCE. Os contra-íons atuam na camada difusa que se estende da superfície externa da DCE até o seio da solução (OVERBEEK, 1952 *apud* PARKS, 1975). Esses contra-íons são responsáveis por determinar a espessura da camada difusa na DCE. De maneira simplificada, para íons de valência simétrica ( $z = z^- = z^+$ ) e a uma dada concentração (C) a espessura da camada difusa pode ser expressa por  $1/\kappa$ , em que  $\kappa$  pode ser dado pela relação matemática da equação (5.3).

$$k = \sqrt{\frac{2z^2 F^2 C}{\epsilon \epsilon_0 RT}} \quad (5.3)$$

onde  $z$  é a valência do íon,  $F$  a constante de Faraday,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do líquido,  $\epsilon_0$  a permissividade elétrica no vácuo,  $R$  a constante universal dos gases, e  $T$  a temperatura absoluta. Como pode ser observado pela relação na equação (5.3) quanto maior a concentração do soluto (íon) menor será a espessura da camada difusa.

Na maioria das situações, a determinação do PCZ pode ser complexa e opta-se pela determinação do ponto isoelétrico (PIE). O ponto isoelétrico, de modo semelhante ao PCZ, também corresponde a condição na qual a carga líquida é zero. Entretanto, a determinação do PIE ocorre no plano de cisalhamento da DCE. O conceito de PIE é mais prático e pode ser medido a partir do potencial zeta na presença de um eletrólito indiferente que impedem o povoamento da camada difusa pelos IDP (PERES e ARAÚJO, 2009).

Existem ainda os íons determinadores de potencial de segunda ordem, íons que reagem com os IDP e determinam a carga de superfície. Em outras palavras, correspondem à novos íons que se adsorvem às superfícies podendo inclusive reverter a carga da partícula.

Quando o potencial zeta sofre influência dos IDP de segunda ordem, o fenômeno de reversão de carga pode se manifestar quando a carga do IDP supera a carga superficial. A concentração do IDP em que o potencial zeta se anula é conhecida como concentração de reversão de carga (CRC) e o pH em que isso ocorre marca o ponto reversão zeta (PRZ) (PERES e ARAÚJO, 2009).

#### **5.2.4 Potencial zeta**

A medida de parâmetros eletrocinéticos fornece informações úteis e relevantes para a interpretação dos fenômenos de adsorção, visto que o potencial zeta é medido no plano de cisalhamento e este pode ser considerado coincidente com plano de Stern ou plano externo de Helmholtz (FUERSTENAU e PRADIP, 2005). O Quadro 5.1 apresenta as possíveis variações dos parâmetros eletrocinéticos na DCE em relação a presença de eletrólitos determinadores de potencial, eletrólitos indiferentes e eletrólitos tensoativos.

O potencial zeta é o parâmetro eletrocinético mais empregado para a aquisição e interpretação dos fenômenos de adsorção (BARNES *et al.*, 2009; MONTE e PERES, 2004). Esse conhecimento permite um melhor entendimento de fenômenos de adsorção, agregação e dispersão no processamento mineral. Com conhecimento do comportamento eletrocinético das partículas minerais torna possível a determinação das espécies iônicas responsáveis pela geração de carga superficial e dos possíveis mecanismos de adsorção.

Quadro 5.1 – Efeitos da adição de eletrólitos nos parâmetros eletrocinéticos do modelo DCE para uma polpa com capacidade de reversão de carga das partículas (FUERSTENAU e PRADIP, 2005).

<b>Parâmetro</b>	<b>Eletrólitos IDP</b>	<b>Eletrólito indiferente</b>	<b>Eletrólitos tensoativos</b>
Potencial de superfície	Aumenta ou diminui	Não se altera	Não se altera
Espessura da camada difusa	Reduz	Diminui	Reduz
Carga de superfície	Aumenta ou diminui	Aumenta	Aumenta
Potencial zeta	Aumenta, diminui ou reverte o sinal	Tendência a zero	Pode haver reversão do sinal

A medida do potencial zeta pode ser realizada através de quatro técnicas principais baseadas nos fenômenos eletrocinéticos que surgem quando a partícula se move na camada difusa (PERES e ARAUJO, 2009; BALTAR, 2021). As técnicas que aplicam a eletroforese e o potencial de escoamento são as mais empregadas para medida de potencial zeta. Essas técnicas são:

- Eletroforese: consiste em identificar a movimentação de partículas carregadas em um meio fluido estacionário a partir da aplicação de um campo elétrico;
- Potencial de escoamento: consiste em analisar o campo elétrico gerado a partir da movimentação de um líquido sobre uma superfície carregada;
- Eletrosmose: consiste em analisar o movimento de um líquido em uma superfície estacionária carregada, através da aplicação de um campo elétrico;
- Potencial de sedimentação: consiste em analisar o campo elétrico gerado pelas partículas que se movimentam em um fluido estacionário.

A eletroforese, técnica mais aplicada à determinação de potencial zeta, consiste na medida direta da velocidade com que as partículas se deslocam em um meio fluido através de um campo elétrico. O movimento dessas partículas ocorre em direção aos eletrodos que criam o campo elétrico no meio. Esse mesmo movimento das partículas promove também um movimento no fluido, em geral nas extremidades da célula. Portanto, é necessário identificar o plano estacionário onde esse movimento de fluido é nulo (interior da célula) e executar a medida nele.

As células de medida (cilíndricas ou planas) são preenchidas com uma suspensão muito diluída de partículas do mineral com granulometria entre 1 e 0,15 $\mu\text{m}$  e através da observação direta da movimentação dessas partículas quando o campo é aplicado obtém-se a mobilidade eletroforética ( $U_e$ ) representada pela equação (5.4).

$$U_e = \frac{v_e}{x} \quad (5.4)$$

na qual  $v_e$  é a velocidade da partícula (cm/s) e  $x$  é a distância percorrida por ela.

O potencial zeta pode ser obtido a partir da aplicação da relação entre a mobilidade eletroforética e as equações aplicadas a cada situação, dependendo da relação do parâmetro  $ka$ . Esse parâmetro é uma relação entre o tamanho (raio) da partícula e o comprimento recíproco (inverso do comprimento) da camada difusa. Existem diversas equações aplicáveis como Helmholtz-Smoluchowski ( $ka$  grande), Henry ( $ka$  intermediário) e Hückel ( $ka$  pequeno).

O comprimento da camada difusa varia de acordo com a concentração eletrolítica da solução, sendo menor (compressão) quanto maior a concentração de eletrólito. Para sistemas minerais, a equação de eletroforese mais aplicada é a equação de Smoluchowski ( $ka$  grande). Para essa condição, pode-se considerar a partícula como uma carga pontual e a dupla camada elétrica como espessa. Assim, o potencial zeta pode ser representado pela equação (5.5).

$$U_e = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \quad (5.5)$$

em que  $\varepsilon$  é a permissividade elétrica do meio,  $\zeta$  o potencial zeta e  $\eta$  a viscosidade do meio.

As medidas de potencial zeta, são normalmente realizadas e apresentadas em uma curva de  $\zeta$ -log C, em que C pode ser a concentração de um reagente específico ou eletrólitos ou, também, em uma curva e  $\zeta$ -pH. Em geral, opta-se por um eletrólito indiferente (NaCl ou KCl) para realizar a compressão da camada difusa e aproximar a medida do potencial zeta ao potencial da superfície. Essas curvas são importantes na determinação do ponto isoelétrico (PIE) e em algumas situações também o ponto de carga zero (PCZ).

### 5.2.5 Alteração do potencial zeta na presença de eletrólitos

O fenômeno de reversão de carga, ou melhor de reversão do potencial zeta, é pouco estudado na literatura. Alguns trabalhos identificam esse fenômeno de alteração da carga superficial, mas sempre buscam minimizar os seus efeitos para não prejudicar a flotação em diversos sistemas minerais (RAGHAVAN e HSU, 1984; ESPINOSA-GOMEZ, FINCH e LAPLANTE, 1987; RAO *et al.*, 1988; RAO e FINCH, 1989; IKUMAPAYI *et al.*, 2012; NUNES, 2012; LELIS, LEÃO e LIMA, 2016).

A presença de cátions metálicos na água pode ser prejudicial à flotação atuando em sua maioria como depressores. Os cátions metálicos em solução alteram a carga superficial e afetam as interações entre as partículas de minerais de interesse e minerais de ganga ou ainda a interação entre as partículas e os coletores. Conseqüentemente, a interação entre partícula e bolha e a formação de uma espuma estável podem ficar comprometidas (JOHANSSON e PUGH, 1992; MOOLMAN *et al.*, 1996; ALI, GAUGLITZ e ROSSEN, 2000; ATA, 2012).

O fenômeno de alteração da carga superficial de minerais torna-se bastante evidente nos contextos de reuso de água. A indústria mineral tem sido motivada a reduzir o consumo de água, sobretudo água nova, e minimizar os lançamentos de efluentes. Fatores como dificuldade de acesso a água nova, poluição ambiental pelos efluentes, competição pelo uso da água, e políticas corporativas de sustentabilidade tem impulsionado as empresas a promoverem maior reuso de água e acesso a fontes alternativas de água nova (LIU, MORAN e VINK, 2013).

A implementação de reuso de água e misturas de águas afetam a qualidade da água de processo e pode, conseqüentemente, afetar o processamento mineral, em especial a flotação. Em geral, a flotação é mais eficiente quando operacionalizada em água limpa, sem que ela tenha passado pelo processamento mineral (LIU, MORAN e VINK, 2013). No entanto, é necessário ter uma visão abrangente e avaliar os benefícios e malefícios advindos do reuso de água contendo quantidade considerável de eletrólitos e reagentes orgânicos e, a partir disso, adotar práticas de tratamento adequados.

Liu, Moran e Vink (2013) realizaram uma revisão de estudos relacionados à qualidade de água e suas implicações no processamento mineral. Nessa tentativa de sistematizar os estudos, eles dividiram as investigações em causas de variações na qualidade de água, conseqüências dessas variações para o processamento e possíveis soluções a serem

implementadas. A alteração da carga superficial é um dos problemas apontados pela variação da qualidade da água para a flotação.

A presença de íons nos sistemas de flotação tem sido um aspecto abordado por pesquisadores desde a década de 1980. Com a intensificação do reuso de água essa preocupação tem se tornado maior e tem sido observada em diversos sistemas minerais. Raghavan e Hsu (1984) demonstraram que a presença de íons cálcio é prejudicial a flotação de molibdenita devido à sua interação com os minerais de ganga em minérios porfiríticos. A presença do cálcio reduz a flotação da molibdenita em decorrência da redução da carga superficial da mesma e consequentemente, permitindo a heterocoagulação com partículas finas de quartzo.

Ikumapayi *et al.* (2012) também evidenciaram a redução da recuperação na flotação de galena na presença de íons cálcio. Segundo esses autores, a adsorção não só do cálcio, mas também de outros íons presentes na solução, promovem a redução da carga superficial e dificultam a adsorção de reagentes coletores, como os xantatos. Entretanto, os mecanismos de adsorção de xantatos na presença dos íons que alteram a carga requerem novos estudos.

Estudos mais recentes em sistemas minerais binários para minério de ferro (quartzo e hematita) também demonstraram uma redução na flotabilidade dos minerais na presença de íons cálcio, magnésio e cloreto (LELIS, CRUZ e LIMA, 2019; LELIS *et al.*, 2022). Em ambos os estudos, a evidência de que o potencial zeta sofre um incremento na presença dos íons é o fator marcante para a redução da flotabilidade. Os autores indicaram que as espécies carregadas positivamente de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e os hidroxicomplexos desses metais podem se adsorver na partícula dos minerais e atuar como agente depressor.

Chen *et al.* (2020) evidenciaram modificações no potencial zeta na presença de íons alumínio (III) e ferro (III) e atribuíram essa modificação a adsorção de espécies na forma de hidróxidos como as responsáveis pela modificação do potencial zeta. Esses autores demonstraram também que essa alteração é responsável pela redução na flotabilidade do rutilo.

Ruan *et al.* (2018) avaliaram o efeito de íons cálcio, magnésio, alumínio e ferro na flotabilidade de apatita, dolomita e quartzo. Os autores indicaram que o potencial zeta das espécies sofre um aumento na presença de íons cálcio, entretanto, os efeitos na flotabilidade dos minerais são diferentes. Segundo eles, a influência dos íons metálicos na flotabilidade dos minerais é atribuída a adsorção de espécies hidrolisadas. Os autores ressaltam também o aspecto benéfico na flotação aniônica de apatita utilizando óleo de semente de algodão (ácido graxo) na presença de certa quantidade de íons cálcio e magnésio.

Espinosa-Gomez, Finch e Laplante (1987), Rao *et al.* (1988) e Rao e Finch (1989) já haviam identificado que a presença de cátions metálicos em solução reduz a recuperação de pirocloro e de outros óxido-minerais. O principal fato apresentado é que a adsorção desses cátions na superfície do pirocloro, que a torna menos negativa, dificultando a aproximação e a adsorção física e não específica das aminas, coletor usual utilizado na flotação direta de pirocloro.

Nos estudos de Espinosa-Gomez, Finch e Laplante (1987) foi identificado o fenômeno de reversão da carga para diversas espécies minerais associadas ao pirocloro na presença de ácido fluorsilícico como regulador de pH. No estudo desses autores, os minerais foram obtidos do depósito canadense (Niobec) e foram selecionados a microclina (feldspato) e a biotita para representar a ganga do minério de nióbio. A Figura 5.5 apresenta os resultados obtidos pelos autores.

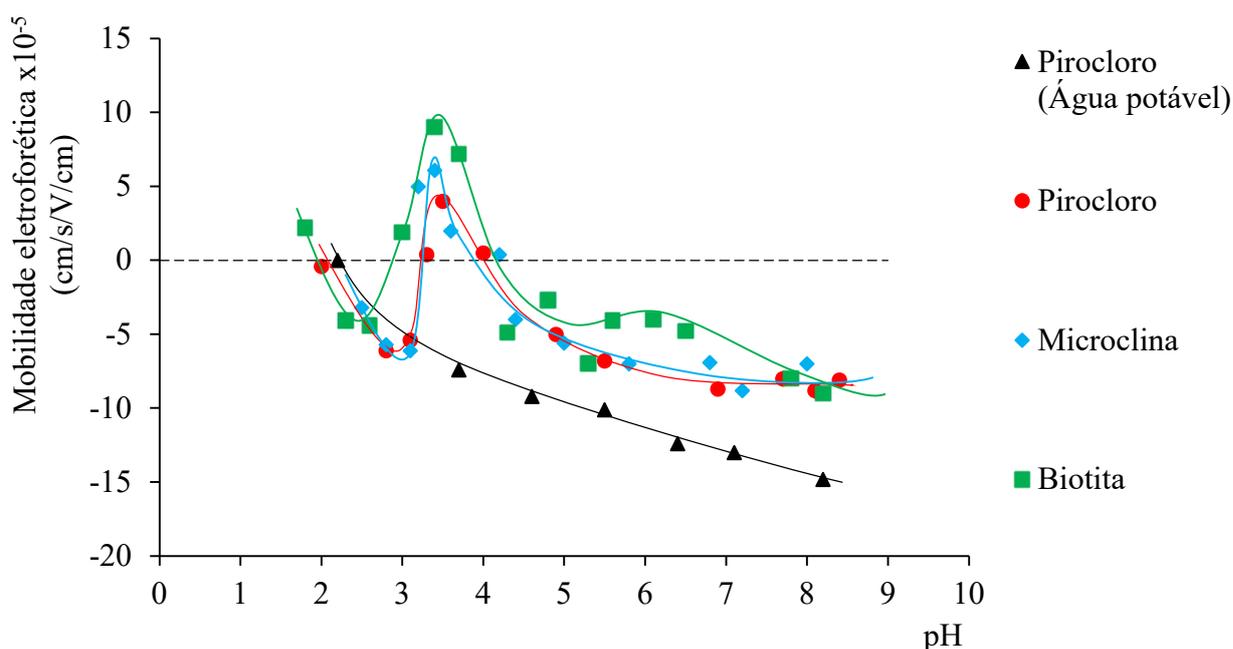


Figura 5.5 – Mobilidade eletroforética de pirocloro, microclina e biotita em água de reuso e de pirocloro em água potável utilizando ácido fluorsilícico como modificador de pH (Adap. ESPINOSA-GOMEZ, FINCH e LAPLANTE, 1987).

Os autores realizaram as medições de mobilidade eletroforética em água potável e em água de reuso (Tabela V.1) para o minério de nióbio do Canadá (Niobec) e identificaram o

ponto isoelétrico do pirocloro em pH 2,5 (ácido oxálico) e 2,4 (ácido fluorsilícico). Estudos mais recentes de Ni e Liu (2013a), Liu *et al.* (2019) e Gibson, Kelebek e Aghamirian (2021) reportaram uma variabilidade nos pH's do ponto isoelétrico para amostras oriundas do Canadá variando de 2,0 a 3,0 em função da composição das amostras.

Espinosa-Gomez, Finch e Laplante (1987) destacaram cinco aspectos interessantes sobre a mobilidade eletroforética do sistema de minério de nióbio, contendo como principais minerais pirocloro, biotita e microclina:

- A mobilidade eletroforética absoluta é maior quando se utiliza água potável;
- A água de reuso foi capaz de reverter o potencial zeta dos três minerais avaliados (pirocloro, biotita, microclina) de negativo para positivo no intervalo de pH 3.0-4,2;
- Em água de reuso os minerais são eletrocineticamente indistinguíveis;
- A água de reuso produziu precipitados com ácido fluorsilícico ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) no intervalo de pH 3.0-6,5 e pH >9;
- A redução e reversão do potencial zeta pode estar diretamente relacionada a geração dos precipitados com a espécie  $\text{SiF}_6^{2-}$ .

A Tabela V.1 apresenta as características de água potável e água de reuso utilizadas nos estudos de Espinoza-Gomez, Finch e Laplante (1987), bem como as características da água de barragem da indústria minero-metalúrgica de nióbio (NIGRI, SANTOS e ROCHA, 2021)

Embora haja pouca correspondência entre os parâmetros avaliados nos trabalhos de Espinosa-Gomez, Finch e Laplante (1987) e Nigri, Santos e Rocha (2021) em razão dos principais objetivos dos respectivos trabalhos, é possível identificar uma variabilidade nas águas/efluentes destacados na tabela V.1. Parte dessa variabilidade está associada às características de processamento dos minérios dos dois trabalhos (Canadá – Niobec, e Brasil - Catalão). Assim sendo, os efeitos eletrocinéticos observados também podem ser distintos. Entretanto, o principal desafio da indústria mineral, é minimizar a perda de nióbio no concentrado e também nas frações de lama ( $-10\mu\text{m}$ ) e, por isso, diversos reagentes têm sido avaliados como coletores para os minérios de nióbio (GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015).

Tabela V.1 – Características e parâmetros avaliados na água potável, água de reuso e água de barragem do processamento mineral de minérios de nióbio.

Parâmetro	Água potável <sup>1</sup>	Água de reuso <sup>1</sup>	Água de barragem <sup>2</sup>
pH	6,9	7,3	7,8
Condutividade elétrica (µS/cm)	-	-	6056
Alcalinidade total (mg/L)	57	140	-
Alcalinidade bicarbonato (mg/L)	<1	<1	660
TOC (mg/L)	<0,1	2,1	-
COD (mg/L)	-	-	106
Fosfato (mg/L)	<0,03	<0,03	-
Sulfato (mg/L)	4	113	-
Cloreto (mg/L)	-	-	1424
Fluoreto (mg/L)	-	-	134
Alumínio (mg/L)	<0,1	<0,01	<5
Cálcio (mg/L)	25,6	199	4,4
Ferro (mg/L)	<0,02	<0,02	-
Magnésio (mg/L)	1,3	98	-
Sódio (mg/L)	-	-	632

<sup>1</sup>ESPINOSA-GOMEZ, FINCH e LAPLANTE (1987); <sup>2</sup>NIGRI, SANTOS e ROCHA (2021)

Gibson, Kelebek e Aghamirian (2021), em estudos mais recentes para explicar os mecanismos de adsorção de amina em pirocloro observaram modificações no potencial zeta no sentido de incrementá-lo, não só em função da presença de íons cálcio, mas também do agente modificador de pH, mesmo para a faixa ácida.

## 5.3 Objetivos

### 5.3.1 Objetivo geral

O objetivo dessa etapa do trabalho é avaliar e compreender como a presença de íons cálcio e magnésio, oriundos de fontes de cloreto e sulfato afetam o potencial zeta de uma amostra de concentrado de pirocloro para indicar os pH's de interesse para a avaliação da microflotação na presença de coletores aniônicos e catiônico.

### 5.3.2 Objetivos específicos

Para atingir os objetivos gerais desse capítulo constituem-se os objetivos específicos abaixo:

- Determinar a distribuição das espécies de cálcio, magnésio, cloreto e sulfato em solução;
- Determinar curvas de potencial zeta na presença de eletrólito indiferente e na presença de Ca e Mg;
- Identificar os pH's alvo para testes de microflotação de pirocloro com coletores aniônicos.

## 5.4 Metodologia

### 5.4.1 Amostra e reagentes

Foram utilizadas nessa etapa as amostras de concentrado de pirocloro que passaram por purificação/desativação da superfície utilizando dessorção ácida (HCl 0,1mol/L, 70°C, 120min, 20g/L e 300rpm) associada ao tratamento térmico (300°C, 120min e 5g/cadinho).

O preparo das soluções foi realizado com água destilada e os sais cloreto de potássio (Synth, pureza 98%), cloreto de cálcio di-hidratado (Neon, 99,0%), cloreto de magnésio hexa-hidratado (Synth, 99,0%), sulfato de cálcio di-hidratado (Vetec, 99,0%), sulfato de magnésio mono-hidratado (Fmaia, 98%).

Além dos sais utilizados para a preparação das soluções, foram também utilizados hidróxido de sódio micropérolas (Êxodo científica, 98,0%) e ácido clorídrico (Sigma-Aldrich, 37,0%), para o preparo de soluções de 1 e 10% para ajuste de pH.

### 5.4.2 Medidas de potencial zeta

As medidas de potencial zeta foram realizadas no Laboratório de Flotação (DEMIN-UFOP) utilizando o equipamento ZetaMeter 4.0, com imagem direta por vídeo, através da técnica de eletroforese. Foram realizadas entre 3 e 5 preparações de medidas para cada ponto das curvas de potencial zeta e cada um dos pontos representa uma média de pelo menos 10 medidas de uma mesma preparação.

A amostra de concentrado de pirocloro -212+53 $\mu$ m, previamente purificada/desativada, foi preparada em graal de ágata para produzir partículas inferiores a 10 $\mu$ m. Posteriormente, foi preparada uma suspensão contendo 0,05% de sólidos em uma proveta de 1000mL. As soluções para as suspensões foram preparadas de acordo com a descrição das curvas apresentadas na Tabela V.2.

Tabela V.2 – Composição das soluções utilizadas na preparação das suspensões para medida de potencial zeta do concentrado de pirocloro.

Curvas de potencial zeta	Concentração do eletrólito (mol/L)				
	KCl	CaCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>
1	0,001	-	-	-	-
2	-	0,0001-0,01	-	0,0001-0,01	-
3	-	-	0,001	-	0,001
4	-	0,0001-0,01	-	0,0001-0,01	-
5	-	-	0,0001-0,01	-	0,0001-0,01
6	-	0,0001-0,01	-	-	0,0001-0,01
7	-	-	0,0001-0,01	0,0001-0,01	-
8*	-	200	-	100	-
9*	-	200	-	-	100
10*	-	-	200	100	-
11*	-	-	200	-	100

\*Concentração total do metal (Ca ou Mg) expressa em mg/L

As suspensões foram preparadas adicionando-se o sólido com partículas inferiores à 10µm no fundo da proveta e em seguida adicionou-se 1000mL solução contendo o eletrólito correspondente à curva. Após a adição da solução tampou-se a proveta com plástico filme e agitou-se por inversão durante 10 vezes. Em seguida, iniciou-se a marcação do tempo determinado pela Lei de Stokes, representada pela equação (5.6), para que as partículas com granulometria superior a 10µm percorressem uma distância equivalente a 20cm.

$$v = \frac{gd^2(\delta - \rho)}{18\eta} \quad (5.6)$$

Nessa equação,  $v$  é a velocidade terminal de sedimentação em regime laminar (m/s),  $g$  é a aceleração da gravidade (m/s<sup>2</sup>),  $d$  é o diâmetro da partícula (m),  $\delta$  é a massa específica das partículas sólidas (kg/m<sup>3</sup>),  $\rho$  é a massa específica do líquido (kg/m<sup>3</sup>) e  $\eta$  a viscosidade do líquido (kg/m.s).

De acordo com essa equação, a velocidade terminal das partículas de concentrado de pirocloro com  $10\mu\text{m}$  é de  $1,79 \times 10^{-4} \text{m/s}$  e para percorrer uma distância de 20cm essa partícula demandaria 18,6min. Dessa maneira, após a homogeneização da suspensão, essa foi deixada em repouso por 20min. Após esse prazo, foram coletadas 10 alíquotas de 50mL com uma seringa de 25mL de maneira alternada.

Cada uma das 10 alíquotas corresponde aos pH's previamente selecionados (2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0) e foram ajustadas com soluções de HCl (1 e 10%v/v) e NaOH (1 e 10%v/v). Após o ajuste do pH, as alíquotas foram deixadas em agitação magnética por 10 minutos para equilíbrio do meio e posteriormente o potencial zeta foi medido.

### 5.4.3 Medidas de turbidez

A turbidimetria foi utilizada como suporte para evidenciar a formação de precipitados em condição específica. As medidas foram realizadas no Laboratório de Fenômenos de Interface (LFI-DEMIN) em turbidímetro HACH (2100AN) com padrões de calibração <0,1, 20, 200, 1000, 4000, 7500NTU. A água destilada, os eletrólitos KCl 0,001mol/L, CaCl<sub>2</sub> 0,001mol/L e MgCl<sub>2</sub> 0,001mol/L, e os sistemas contendo pirocloro, preparados de maneira semelhante ao item 5.4.2, foram utilizados para a avaliação da turbidez em pH 8,0, 10,0 e 12,0.

### 5.4.4 Simulações termodinâmicas

De forma não usual em trabalhos de flotação, esse trabalho utilizou o *software* PHREEQC, versão 3.7.3, e a base de dados llnl.dat inclusa no próprio software para simulações termodinâmicas para determinação da especiação dos eletrólitos adicionados às soluções

Esse *software* simula reações químicas e processos de transporte em água natural ou de processos, em experimentos laboratoriais ou em processos industriais. O programa foi desenvolvido baseado nas reações de equilíbrio químico de soluções aquosas interagindo com minerais, gases, soluções sólidas, superfícies de adsorção e com a sua evolução é possível

também avaliar a cinética de reação e também o transporte unidimensional (PARKHURST e APPELO, 2013).

Aplicações recentes para simulações de processos e especiação podem ser observadas em Schuarz, Valdez e Abregú (2018) e Nigri, Santos e Rocha (2021). Foram simulados no software as condições que ajudassem na interpretação das variações das medidas de potencial zeta com a inclusão dos eletrólitos Ca e Mg, bem como das suas bases (cloreto e sulfato).

Embora esse seja um *software* bastante completo, para o tipo de aplicação desenvolvido nesse trabalho, foi necessário incluir as equações e as constantes de equilíbrio (log K) apresentadas no Quadro 5.2, baseados nos trabalhos de Higgins, Maglioco e Cothulp (2006) e Zhang, Honaker e Groppo (2017)

Quadro 5.2 – Equações e constantes de equilíbrio inseridas na base de dados llnl.dat.

Equação de equilíbrio	log K
$Ca^{2+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} = Ca(OH)_2_{(aq)}$	2,77
$Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} = Mg(OH)_2_{(s)}$	10,71
$Mg^{2+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)} = MgOH^{-}_{(aq)}$	2,45
$Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} = Mg(OH)_2_{(aq)}$	0,19

A inclusão de equações de equilíbrio no software requer o uso de espécies que já estão no banco de dados do software e elas devem utilizar a espécie básica de cada metal. Para o caso de Ca e Mg as espécies básicas são  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ .

## 5.5 Resultados e discussão

Conforme apresentado anteriormente, no item de referências bibliográficas desse capítulo, os minerais, em sua maioria, adquirem cargas na superfície ao entrar em contato com a água. O módulo e o sinal da carga são dependentes das próprias características do mineral e, também, das interações desse mineral com o meio. A presença de um eletrólito de diferente natureza contribui para a alteração da carga de superfície. Os íons determinadores de potencial

para o sistema estudado, pirocloro-água, são  $H^+$  e  $OH^-$ . Como já discutido, ao introduzir um eletrólito indiferente no sistema, esse eletrólito tende a povoar a camada difusa do modelo de dupla camada elétrica aproximando o plano externo de Helmholtz da superfície do mineral. Entretanto, há eletrólitos que possuem a capacidade de interagir com a superfície mineral dependendo da espécie disponível na solução. Esses eletrólitos também podem se adsorver na superfície mineral e em função da carga que possuem, alterar o potencial zeta da partícula.

Os efeitos de alteração da carga de superfície se refletem em uma grandeza elétrica conhecida como potencial zeta que pode ser medida através de alguns métodos. Dentre eles, a microeletroforese que mede a velocidade das partículas se deslocando em um campo elétrico no sentido oposto ao de sua carga. Através da equação (5.5) é possível então determinar o potencial zeta das partículas.

As figuras a seguir mostram os resultados obtidos para as condições de medidas apresentadas na Tabela V.2 (p. 86). Esses resultados incluem a comparação com a literatura e um estudo extenso dos efeitos no potencial zeta da alteração do eletrólito em solução e de suas bases. Por fim, também foi realizada a curva de potencial zeta na condição encontrada para a água de reuso em unidades de flotação disponível na literatura.

A Figura 5.6 mostra os resultados obtidos para o potencial zeta de pirocloro utilizando KCl como eletrólito indiferente. Nessa figura, são apresentadas também as curvas adaptadas de três referências da literatura para amostras de pirocloro com origem no Canadá.

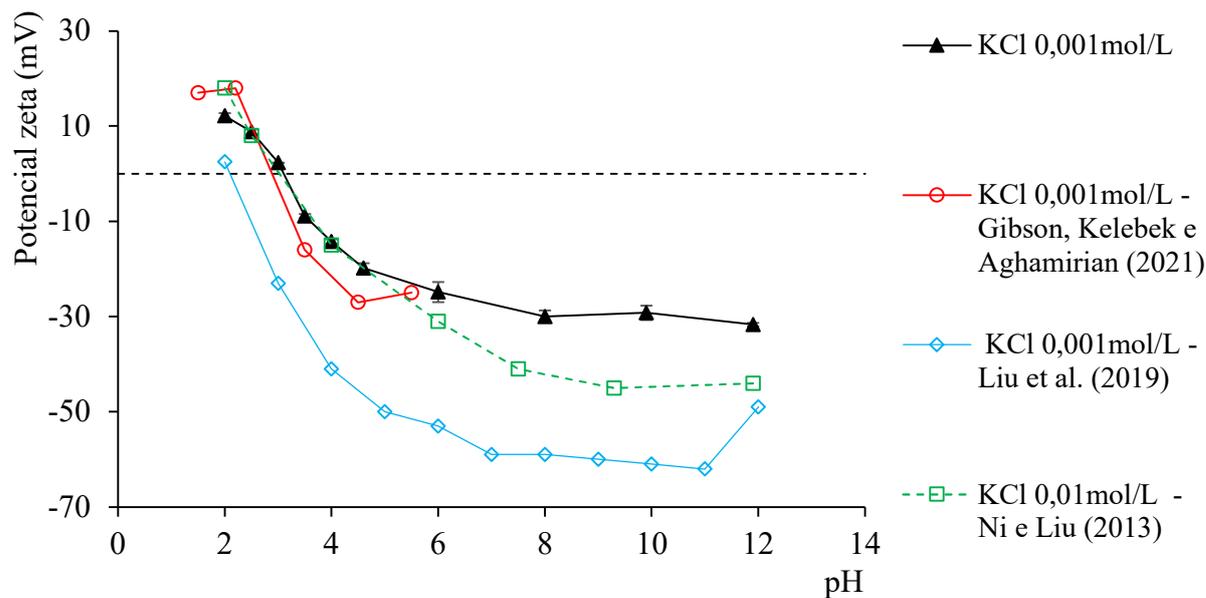


Figura 5.6 – Curva de potencial zeta em função do pH para a amostra em estudo e de três referências adaptadas da literatura (NI e LIU (2013a); LIU *et al.* (2019); GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN (2021)).

Observa-se que há uma variabilidade considerável entre as amostras oriundas do Canadá quanto ao formato da curva e, também, para variações da concentração do eletrólito. A amostra em estudo apresentou  $\text{pH}_{\text{PIE}}$  de aproximadamente 3,1 (KCl 0,001mol/L), semelhante aos resultados apresentados por Ni e Liu (2013a), em KCl 0,01mol/L, e Gibson, Kelebek e Aghamirian (2021), em KCl 0,001mol/L. Entretanto, o valor encontrado por Liu *et al.* (2019), em KCl 0,001mol/L é um pouco discrepante dos demais valores,  $\text{pH}_{\text{PIE}}$  de aproximadamente 2,2. Adicionalmente, Espinosa-Gomez, Finch e Laplante (1987) observaram uma mudança na mobilidade eletroforética para a amostra de pirocloro em água potável em pH aproximadamente 2,2. No entanto, quando a medida foi realizada em água de reuso, com presença majoritária de Ca e Mg, esse pH se deslocou para 1,9 e observou-se ainda uma janela de reversão de carga atribuída a presença dos íons cálcio e magnésio junto aos precipitados que se formaram no meio líquido na presença de ácido fluorsilícico ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ).

Amostras de mesmo mineral podem apresentar variações no seu  $\text{pH}_{\text{PIE}}$  devido à sua composição, estrutura ou mesmo a presença de elementos que possam realizar substituições na estrutura do mineral ou de fases que possam contaminar o material. Henriques (2012), realizou um extenso estudo para avaliação do ponto isoelétrico de diversas amostras de óxido de ferro e

observou uma variação considerável no  $pH_{PIE}$  em função do tipo de hematita avaliada (hematita compacta, especular, martítica e mista). A autora encontrou valores que variam  $pH_{PIE}$  de 5,6 (hematita compacta) a 7,5 (hematita mista Carajás).

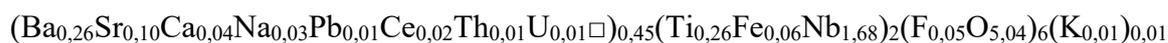
Nas amostras de pirocloro, os principais fatores associados às variações do  $pH_{PIE}$  estão relacionados à composição das amostras e, também, à sua origem. Conforme apresentado na Quadro 5.3 há uma grande variabilidade na composição da amostra, na disponibilidade de informação e também na forma de obtenção dessa amostra.

Quadro 5.3 – Composição química e mineralógica das amostras de pirocloro das referências e do concentrado de pirocloro utilizado nesse trabalho.

Referência/Amostra	Composição química	Composição mineralógica	$pH_{PIE}$	Origem
Espinosa-Gomez, Finch e Laplante (1987)	-	Pirocloro	2,5-2,4	Niobec, Canadá
Ni e Liu (2013a)	57,1% $Nb_2O_5$ 11,9% CaO 2,83% $SiO_2$	86% Pirocloro	3,0	COREM, Quebec, Canadá
Liu <i>et al.</i> (2019)	59,8% $Nb_2O_5$	91% Pirocloro	2,0	COREM, Quebec, Canadá
Gibson, Kelebek e Aghamirian (2021)	61,2% $Nb_2O_5$	86,2% Pirocloro 3,8% Columbita-Mg 6,7% Columbita-Fe 2,65% Quartzo 1,37% Fluorita	2,9	Concentrado de planta piloto (Canadá)
Concentrado de pirocloro	61,8% $Nb_2O_5$ 16,5% CaO 7,19% $TiO_2$ 6,30% $Na_2O$ 1,61% $SrO_2$ 1,55% $SiO_2$ 1,37% $ThO_2$ 0,99% $Fe_2O_3$	91,9% Pirocloro 1,9% Ilmenita 1,6% Anatásio 0,9% Biotita 0,8% Siderita 0,7% Ankerita 0,6% Microclina 1,5% Outros	3,1-3,2	Concentrado de pirocloro de minério brasileiro

O pirocloro é na verdade um grupo de minerais que em função da composição recebe diferentes nomes. Por essa variação na composição dos minerais é comum observar diversos elementos presentes na composição química das amostras. Essa variabilidade composicional pode ser observada no trabalho de Santos e Neumann (2013) que definiram a cristal química e

a composição dos minerais do grupo do pirocloro presentes no depósito de Catalão (GO) em dois minerais: o calciopirocloro e o bariopirocloro, cuja estruturas são apresentadas a seguir, sendo □ uma vacância que pode ser ocupada por água (H<sub>2</sub>O).



Essas variações na composição dos minerais podem ser responsáveis pelas discrepâncias no potencial zeta das amostras apresentadas na Figura 5.6. No entanto, o formato das curvas e o pH<sub>PIE</sub> de duas delas, embora em concentrações diferentes do mesmo eletrólito (KCl) são semelhantes às da amostra em estudo.

Os eletrólitos presentes nas soluções, sobretudo em água de reuso, podem interagir com as partículas minerais em suspensão e alterar o potencial zeta da partícula. Como observado na Tabela V.1 (p. 83), os principais eletrólitos presentes nas águas de reuso desse sistema são Ca, Mg compatíveis com a composição mineralógica do minério e, também, à presença dos íons de Cl, F e Na devido às condições de processamento mineral. A presença de cálcio e magnésio é reportada na literatura como os principais íons que alteram a carga de superfície e, conseqüentemente, o potencial zeta dos minerais (RAO *et al.*, 1988; HIRAJIMA *et al.*, 2016; RUAN *et al.*, 2018; LELIS, CRUZ e LIMA, 2019; CHEN *et al.*, 2020; JUNG *et al.*, 2022; LELIS *et al.*, 2022). Os resultados obtidos para os potenciais zeta na presença de cálcio e magnésio são apresentados na Figura 5.7.

Observa-se na Figura 5.7 que o potencial zeta do pirocloro sofre uma alteração do seu módulo tornando-se mais positivo antes do pH<sub>PIE</sub> e menos negativo após o pH<sub>PIE</sub>. É possível ainda verificar que há uma reversão de potencial zeta próximo ao pH 10 na presença de 0,001mol/L de MgCl<sub>2</sub>. No entanto, não se observa modificação do ponto isoelétrico, permanecendo em 3,1.

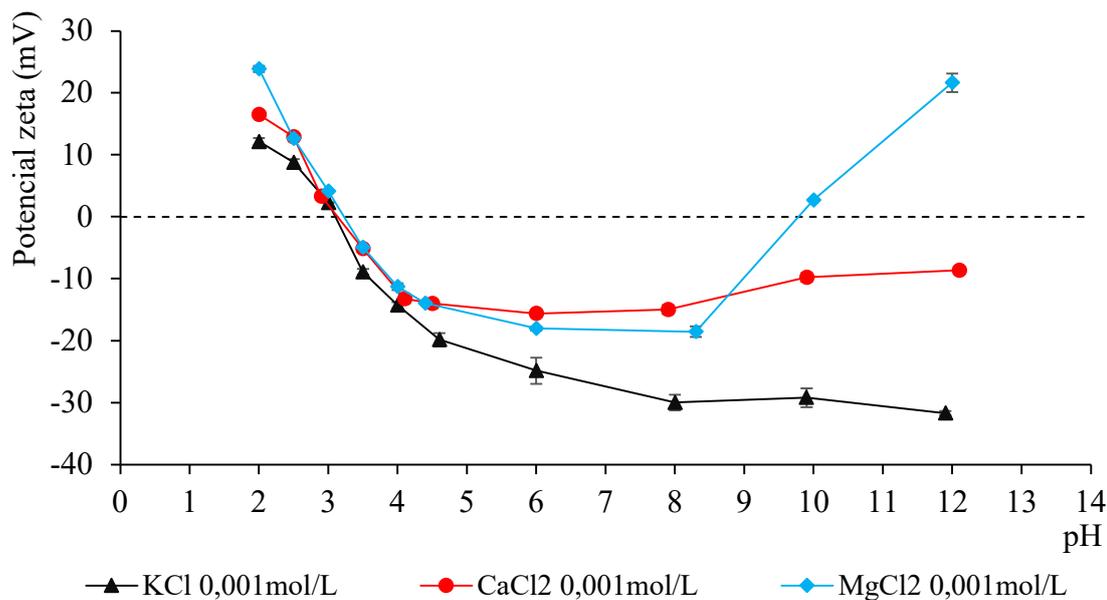


Figura 5.7 – Potencial zeta do pirocloro em função do pH para os eletrólitos KCl, CaCl<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub> com concentrações de 0,001 mol/L.

A especiação dos íons Ca e Mg para esses sistemas individuais são apresentadas na Figura 5.8. Verifica-se para a concentração de 0,001 mol/L do eletrólito que a espécie predominante no sistema pirocloro-CaCl<sub>2</sub> para toda a faixa de pH avaliada é o íon Ca<sup>2+</sup>. Entretanto, ao se aproximar da faixa de pH alcalina (pH > 10) a ordem de grandeza das espécies Ca(OH)<sup>+</sup> e Ca(OH)<sub>2(aq)</sub> tende a se aproximar da ordem de grandeza da espécie predominante (Ca<sup>2+</sup>). Dessa maneira, as interações das espécies Ca(OH)<sup>+</sup> e Ca(OH)<sub>2(aq)</sub> se tornam majoritárias e contribuem para a alteração do potencial zeta do pirocloro.

O sistema pirocloro-MgCl<sub>2</sub> apresenta uma alteração de carga mais pronunciada, sobretudo para pH 10 e 12. Nesse sistema a espécie predominante também é o cátion metálico (Mg<sup>2+</sup>) até pH 11,7 e posterior a ele a espécie Mg(OH)<sup>+</sup> passa a ser a espécie predominante. Diferentemente do sistema pirocloro-CaCl<sub>2</sub>, no sistema pirocloro-MgCl<sub>2</sub> as simulações termodinâmica indicam a formação da brucita, hidróxido de magnésio (Mg(OH)<sub>2</sub>), a partir de pH 9,6. A presença do precipitado fino ou gelatinoso também pode interagir com a partículas de pirocloro e alterar o potencial zeta.

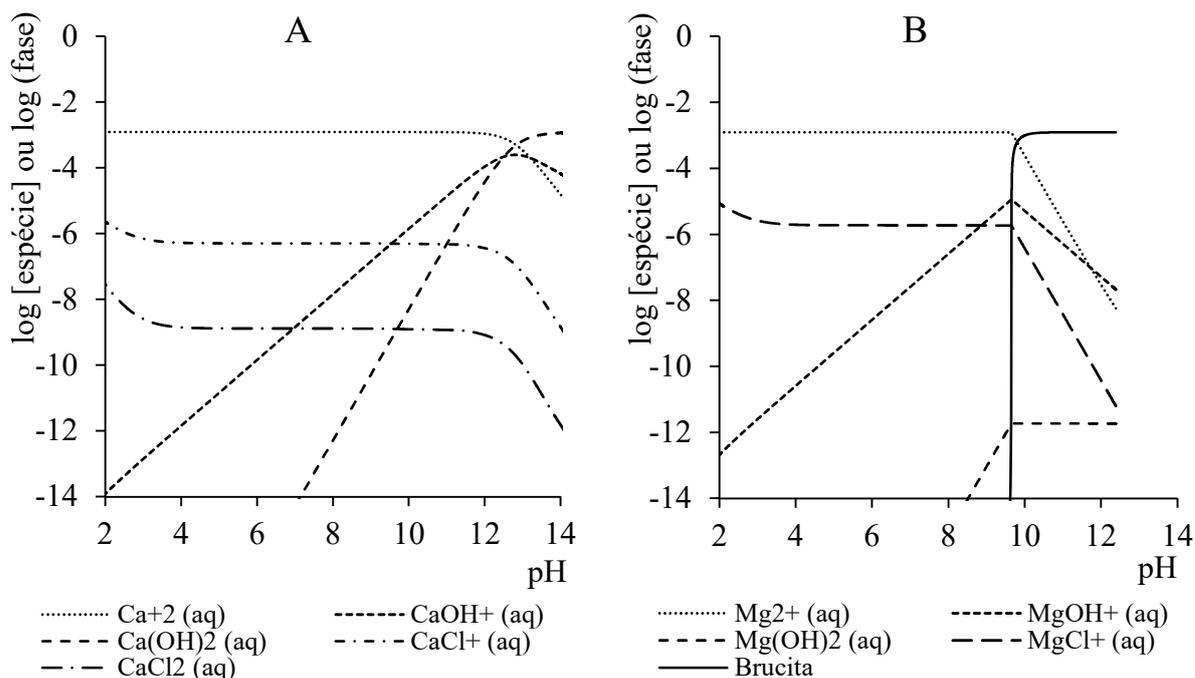


Figura 5.8 – Especiação de Ca (A) e Mg (B) obtida por simulação termodinâmica em PHREEQC (Base de dados llnl.dat) para concentração total de  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2$  de 0,001mol/L.

A presença do precipitado no sistema foi verificada visualmente na preparação para potencial zeta com maior evidência em pH 12. A Figura 5.9 e 5.10 mostram fotos da tela de análise de potencial zeta para diferentes condições. O ZetaMeter 4.0, por não estar associado a um computador, não permitiu a captura de telas diretamente, sendo necessário fotografá-las, o que resultou também na captura do reflexo da tela. No sistema pirocloro-KCl em pH 12 (Figura 5.9A) observa-se as partículas de pirocloro bem definidas, sem a formação de precipitados e com movimentação livre. No sistema pirocloro- $\text{MgCl}_2$  em pH 10 e 12 (Figura 5.9B e C) observa-se que as partículas estão menos definidas e parecem estar envoltas por uma nuvem. As imagens do sistema contendo apenas os eletrólitos Ca e Mg em pH 8, 10 e 12, bem como as imagens observadas somente na presença de água são apresentados na figura 5.9D a F e Figura 5.10A a C e Figura 5.10D.

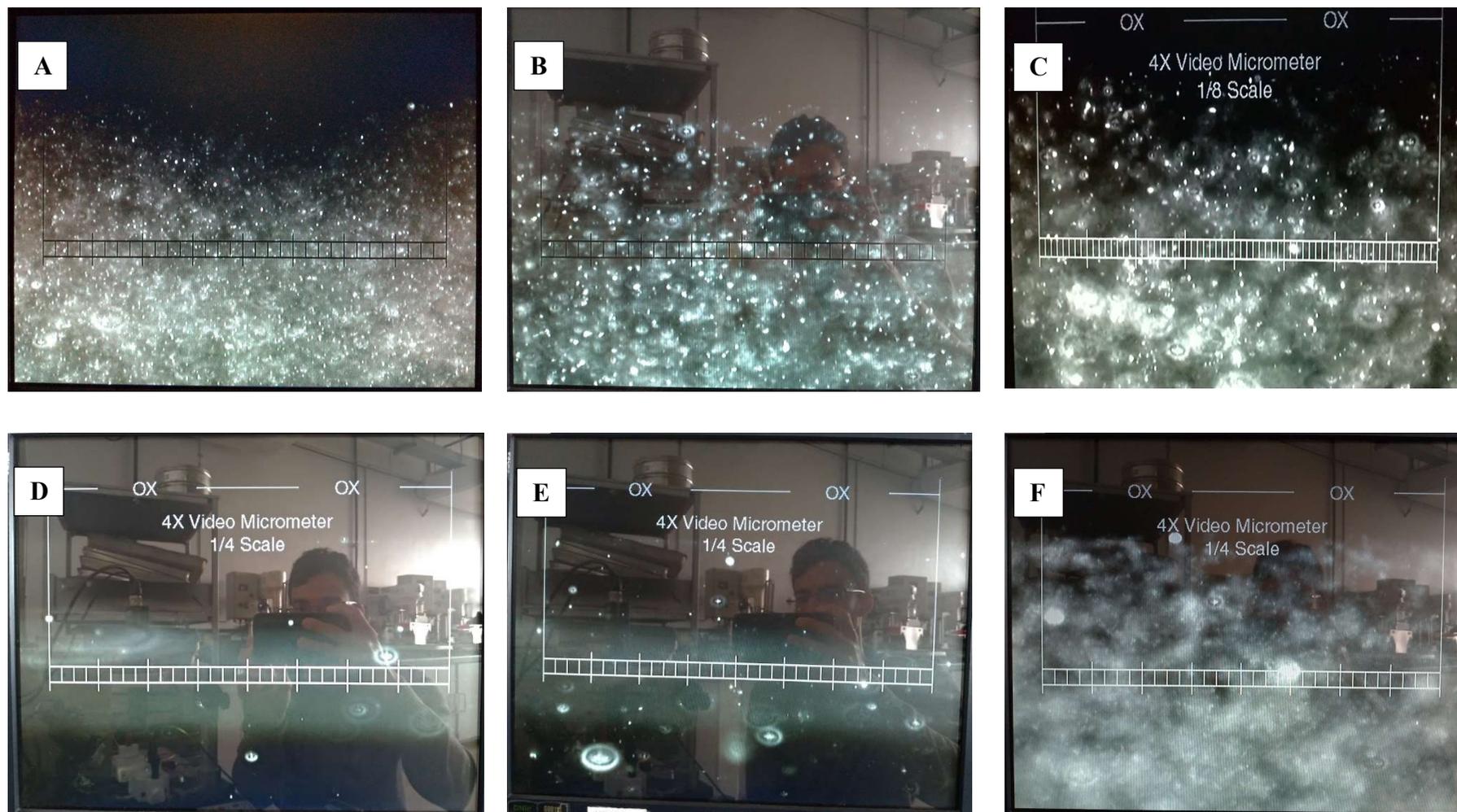


Figura 5.9 – Imagens da tela de medida do potencial zeta. (A) Pirocloro em KCl 0,001mol/L; (B) Pirocloro em MgCl<sub>2</sub> 0,001mol/L pH 10; (C) Pirocloro em MgCl<sub>2</sub> 0,001mol/L pH 12; (D) MgCl<sub>2</sub> 0,001mol/L pH 8; (E) MgCl<sub>2</sub> 0,001mol/L pH 10 e (F) MgCl<sub>2</sub> 0,001mol/L pH 12.

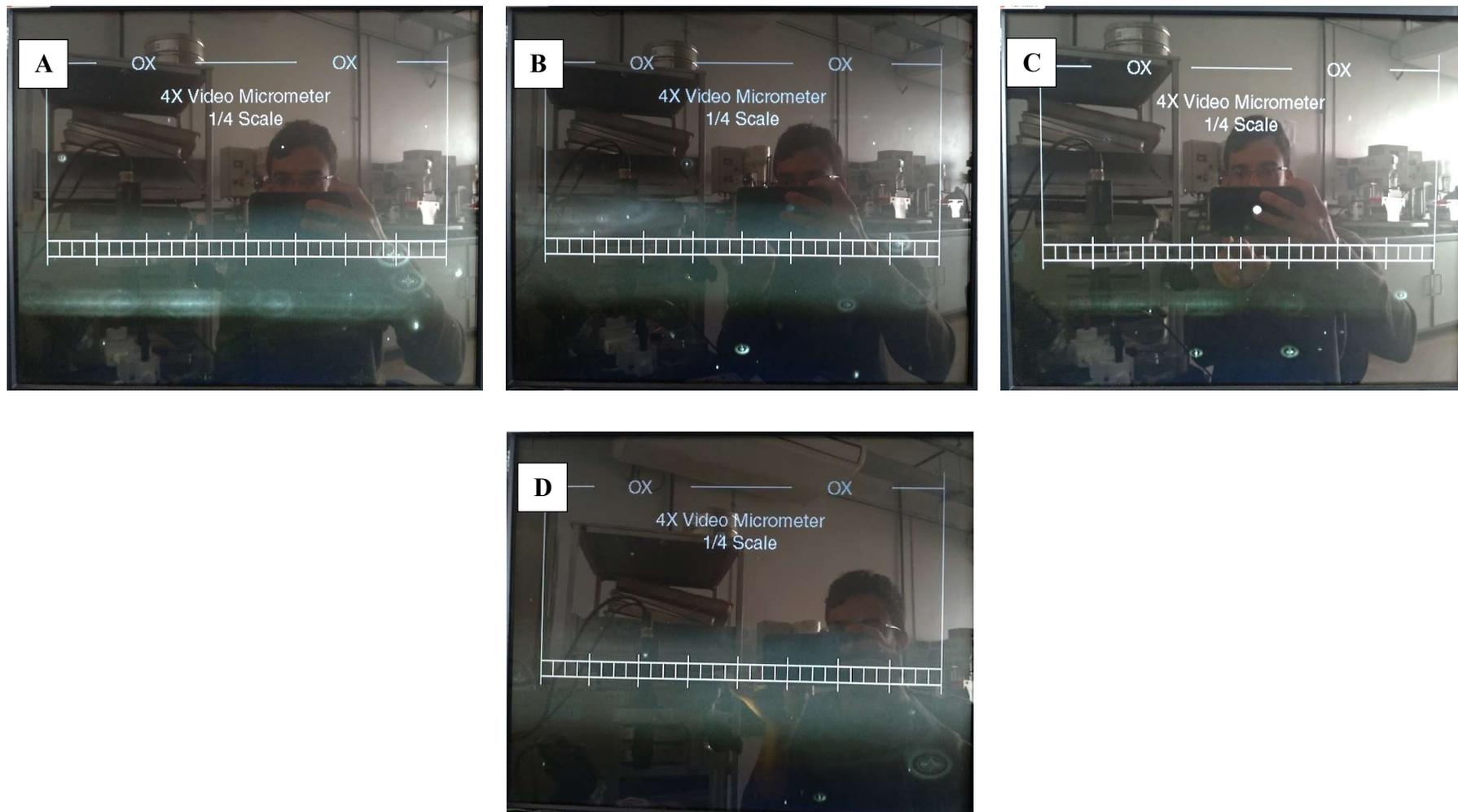


Figura 5.10 – Imagens da tela de medida do potencial zeta. (D)  $\text{CaCl}_2$  0,001mol/L pH 8; (E)  $\text{CaCl}_2$  0,001mol/L pH 10; (F)  $\text{CaCl}_2$  0,001mol/L pH 12 e (D) Água destilada.

Observa-se que na presença de Ca (Figuras 5.10A a C) o aspecto da tela é semelhante ao da tela com água destilada (Figura 5.10D) corroborando os resultados da simulação termodinâmica que indica apenas espécies solúveis no sistema. Por outro lado, na presença de Mg o aspecto da tela apresenta um precipitado disperso no meio para os pH's 10 e 12 (Figuras 5.9E e F), mas não em pH 8 (Figura 5.9D), o que é coerente com as previsões da simulação termodinâmica.

Os precipitados de hidróxido de magnésio observados nas Figuras 5.9E e F apresentam potencial zeta de  $(+28,1 \pm 2,1)$  mV e  $(+32,7 \pm 2,5)$  mV para pH 10 e 12, respectivamente, em concentração de  $\text{MgCl}_2$  de 0,001 mol/L. Fu *et al.* (2021) indicou que a brucita, em condições de pH 10 e 12 e na presença de KCl 0,001 mol/L apresenta potencial zeta de +5,0 mV e -7 mV, respectivamente. Dessa maneira, pode-se observar que o potencial zeta na presença de  $\text{MgCl}_2$  é resultado da interação das espécies majoritárias presentes em solução ( $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Mg}(\text{OH})^+$ ) e da interação do precipitado de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  com a partícula de pirocloro resultado em potencial zeta de +2,7 mV (pH 10) e +24,3 mV (pH 12).

As medidas de turbidez do eletrólito e da suspensão de pirocloro com eletrólito apresentadas na Tabela V.3 evidenciam a formação de um precipitado através do aumento da turbidez do sistema pirocloro- $\text{MgCl}_2$  em pH 12, em relação aos demais sistemas para os pH's 8, 10 e 12.

Tabela V.3 – Turbidez das soluções de KCl,  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2$  e dos respectivos eletrólitos com pirocloro.

Sistema	Turbidez (NTU)		
	pH		
	8,0	10,0	12,0
KCl 0,001 mol/L	0,179	0,172	0,179
$\text{CaCl}_2$ 0,001 mol/L	0,178	0,170	0,162
$\text{MgCl}_2$ 0,001 mol/L	0,137	0,137	5,95
Pirocloro-KCl 0,001 mol/L	326	328	327
Pirocloro- $\text{CaCl}_2$ 0,001 mol/L	277	275	277
Pirocloro- $\text{MgCl}_2$ 0,001 mol/L	294	292	300

Os resultados turbidez em KCl e CaCl<sub>2</sub> evidenciam que a alteração do pH não gera precipitados no sistema, pois os valores são baixos e semelhantes ao da água destilada (0,130NTU). Em MgCl<sub>2</sub>, a turbidez do eletrólito é elevada de 0,137 para 5,95, indicando a presença do precipitado observado na preparação do sistema pirocloro-MgCl<sub>2</sub>. De modo semelhante aos eletrólitos, os sistemas contendo o pirocloro também corroboram à formação de precipitado apenas no sistema MgCl<sub>2</sub> em que há diferença de turbidez entre pH 10 e 12. Nos demais sistemas a turbidez é semelhante para os pH's 8, 10 e 12. A diferença de turbidez entre os sistemas Pirocloro-KCl, Pirocloro-CaCl<sub>2</sub> e Pirocloro-MgCl<sub>2</sub> para um mesmo pH, pode estar relacionado a preparação da suspensão e sua homogeneidade.

O potencial zeta das partículas de pirocloro também foi avaliado alterando-se as concentrações de Ca e Mg para cada um dos respectivos sistemas. A Figura 5.11 mostra os resultados para as diferentes concentrações do sistema pirocloro-CaCl<sub>2</sub>.

Os resultados indicam uma tendência de maiores alterações do potencial zeta para maiores concentrações de eletrólito, sobretudo na faixa de pH maior que 6 e se intensifica em pH 10 e 12. É possível verificar também que o pH<sub>PIE</sub> praticamente não se altera na presença de Ca, permanecendo em aproximadamente 3,1 a 3,2 para concentrações de 0,0001mol/L e 0,001mol/L, enquanto para a curva com concentração de 0,01mol/L de CaCl<sub>2</sub>, o pH<sub>PIE</sub> é de aproximadamente 3,4.

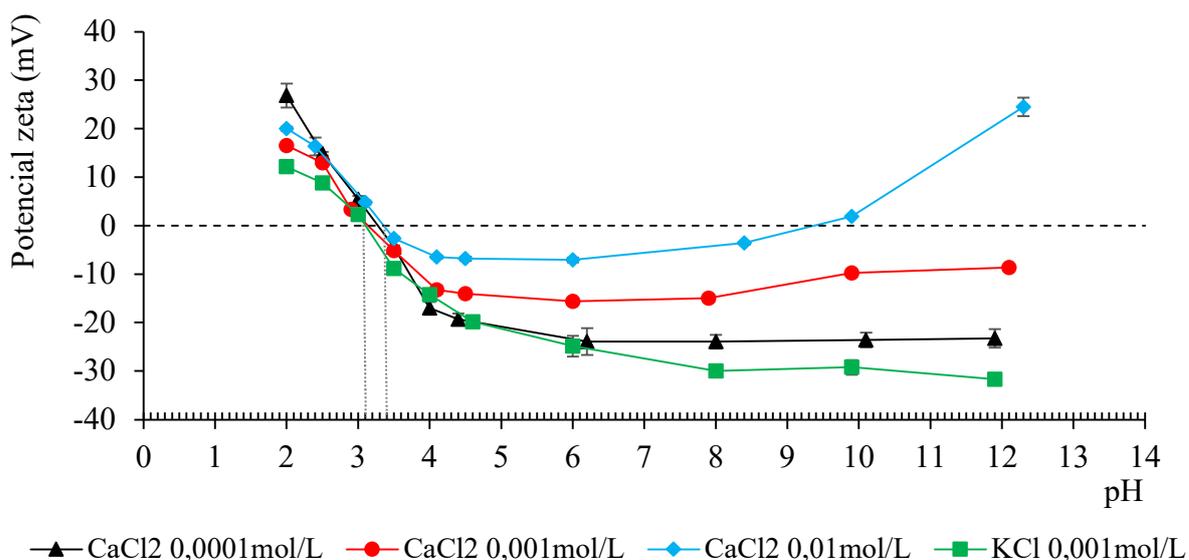


Figura 5.11 – Variação do potencial zeta em função do pH na presença de CaCl<sub>2</sub> a 0,0001; 0,001 e 0,01mol/L e KCl 0,001mol/L

A curva de potencial zeta na presença de 0,0001mol/L de  $\text{CaCl}_2$  mostra-se praticamente estável após pH 6 o que pode ser resultado da disponibilidade de íons Ca na solução e dos equilíbrios químicos entre as espécies adsorvidas e das espécies em solução. As curvas de potencial zeta na presença de  $\text{CaCl}_2$  0,001 e 0,01mol/L mostram uma tendência de incremento após atingir o valor mínimo em pH 6. Tal fato pode estar associado a maior disponibilidade das espécies de cálcio no sistema. A especiação para esse sistema em função da concentração do eletrólito e do pH é apresentada na Figura 5.12.

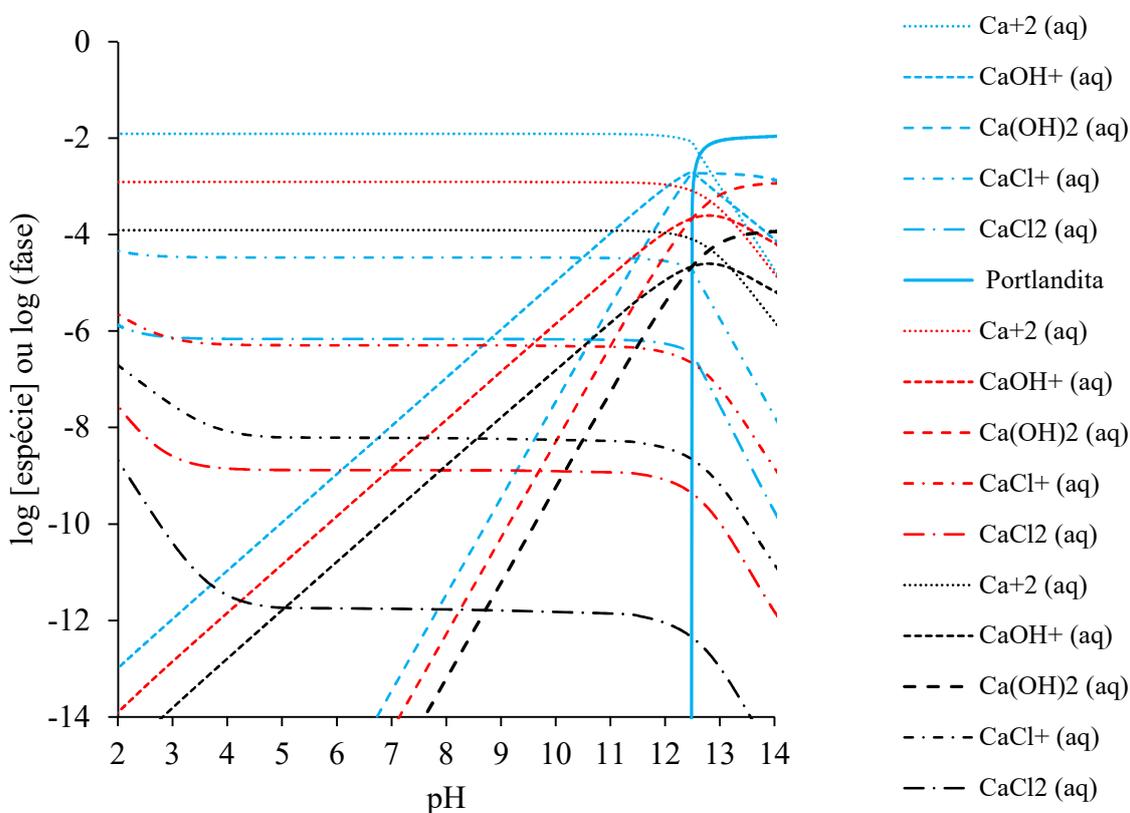


Figura 5.12 – Especiação de  $\text{CaCl}_2$  obtida por simulação termodinâmica em PHREEQC (Base de dados lnl.dat) em diferentes concentrações: 0,0001mol/L (preto), 0,001mol/L (vermelho), 0,01mol/L (azul).

É possível observar pelos resultados da simulação termodinâmica da especiação do cálcio que para concentração de 0,01mol/L (preto) o sistema apresenta-se saturado para a portlandita, um hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), a partir de pH 12,3, levando a formação desse precipitado no sistema. Para as demais concentrações, o sistema se encontra insaturado para

essa fase. A formação dessa fase pode ser responsável pelo incremento do potencial zeta apresentado na Figura 5.10 acima de pH 12 para a concentração de 0,01mol/L.

O potencial zeta na presença de  $MgCl_2$  é apresentado na Figura 5.13. Nessa figura é possível observar, de maneira semelhante à Figura 5.10, que o  $pH_{PIE}$  não se altera, permanecendo na faixa de 3,1-3,2. Entretanto, o comportamento da curva a partir de pH 6 é alterado levando a uma reversão de potencial zeta mesmo para concentrações mais baixas de  $MgCl_2$ .

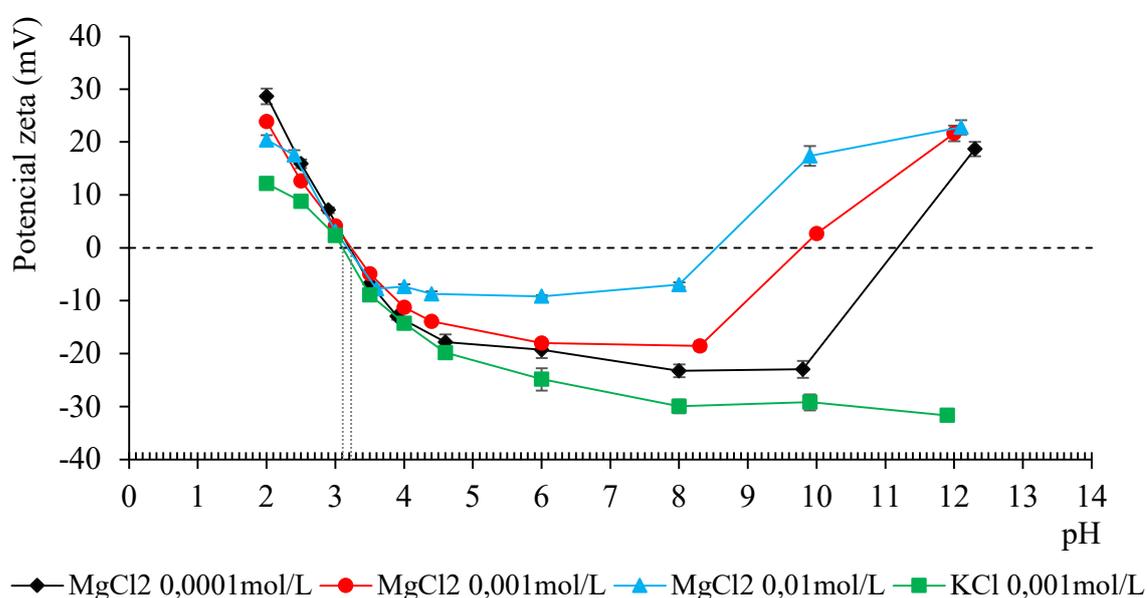


Figura 5.13 – Variação do potencial zeta em função do pH na presença de  $MgCl_2$  a 0,0001; 0,001 e 0,01mol/L e KCl 0,001mol/L.

A curva de potencial zeta com concentração de 0,0001mol/L de  $MgCl_2$  mostra-se decrescente até pH 10, entretanto, em pH 12 as partículas apresentam potencial zeta positivo. As demais curvas, apresentam potenciais zeta decrescentes até pH 8 (0,001mol/L) e 6 (0,01mol/L), e depois sofrem uma reversão de potencial entre os pH's 8 e 10. Em pH 12, as três curvas apresentam potenciais zetas próximos e da ordem de +20mV.

A Figura 5.14 apresenta a especiação de Mg gerada através da simulação termodinâmica. No sistema contendo Mg, há saturação para precipitação de brucita, um hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ), independente da concentração total de Mg no sistema.

Entretanto, a saturação do sistema é atingida em diferentes pH's para cada uma das concentrações de  $\text{MgCl}_2$ : pH 10 – (0,0001mol/L  $\text{MgCl}_2$ ); pH 9,6 – (0,001mol/L  $\text{MgCl}_2$ ) e pH 9,2 – (0,01mol/L  $\text{MgCl}_2$ ). Esses valores de pH coincidem ou estão muito próximos ao ponto de reversão de potencial zeta interpolado nas curvas da Figura 5.13.

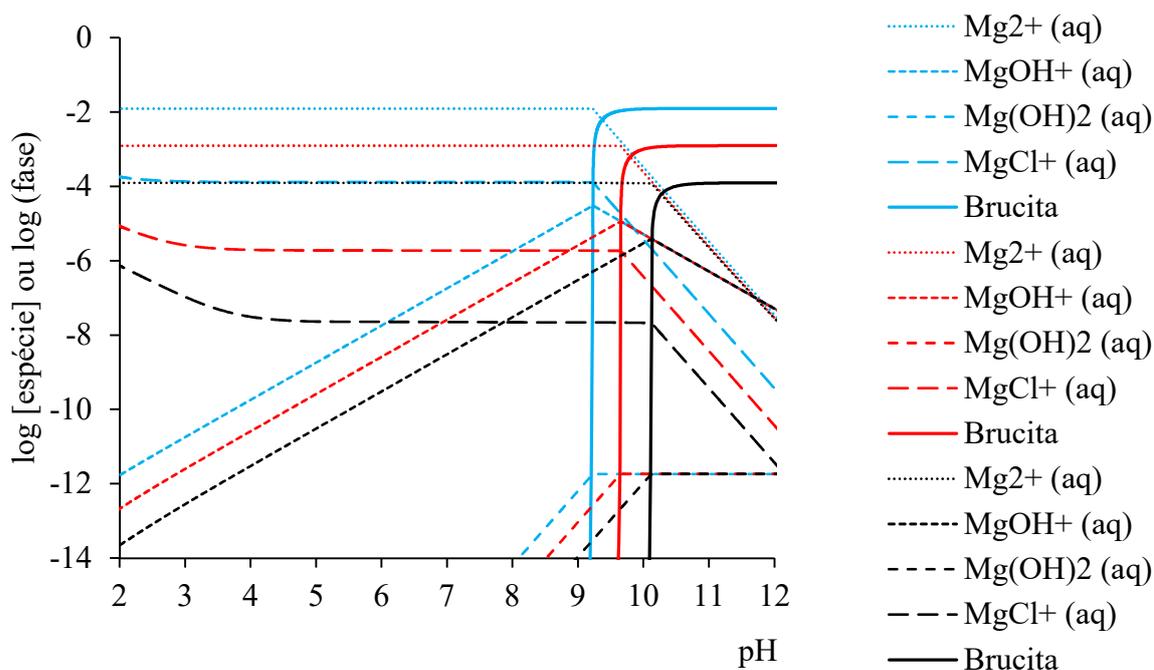


Figura 5.14 – Especiação de  $\text{MgCl}_2$  obtida por simulação termodinâmica em PHREEQC (Base de dados llnl.dat) em diferentes concentrações: 0,0001mol/L (preto), 0,001mol/L (vermelho), 0,01mol/L (azul).

Além do fato da predição da precipitação da brucita coincidir ou estar próximo ao ponto de reversão de potencial zeta de cada uma das curvas, e diferentemente do que se observa para o sistema pirocloro- $\text{CaCl}_2$ , o potencial zeta em pH 12 para o sistema pirocloro- $\text{MgCl}_2$  é aproximadamente igual para as três curvas. As simulações termodinâmicas indicam que próximo a pH 12 as concentrações das espécies majoritárias ( $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Mg}(\text{OH})^+$ ) é aproximadamente igual ( $10^{-7}$  mol/L) para qualquer uma das concentrações totais de  $\text{MgCl}_2$ . Isso ocorre em função da formação dos precipitados de brucita equivalente à concentração de magnésio de cada curva e do equilíbrio do sistema brucita- $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Mg}(\text{OH})^+$ .

No sistema pirocloro- $\text{CaCl}_2$  (Figura 5.12, p. 99) as concentrações das espécies majoritárias ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Ca(OH)}^+$ ) nessa mesma condição de pH diferem em uma ordem de grandeza para cada uma das concentrações de  $\text{CaCl}_2$ : para  $0,01\text{mol/L CaCl}_2 - 10^{-2}\text{mol/L Ca}^{2+}$  e  $10^{-3}\text{mol/L Ca(OH)}^+$ ; para  $0,001\text{mol/L CaCl}_2 - 10^{-3}\text{mol/L Ca}^{2+}$  e  $10^{-4}\text{mol/L Ca(OH)}^+$ ; para  $0,0001\text{mol/L CaCl}_2 - 10^{-4}\text{mol/L Ca}^{2+}$  e  $10^{-5}\text{mol/L Ca(OH)}^+$ . Essa diferença de concentração, principalmente da espécie  $\text{Ca(OH)}^+$  pode ser responsável pela alteração do potencial zeta em diferentes extensões no sistema pirocloro- $\text{CaCl}_2$ .

O potencial zeta depende também das características do meio no qual a partícula se encontra. Dentre essas características, pode-se destacar a presença de eletrólitos e o pH do meio. Esses dois aspectos vêm sendo discutidos ao longo desse capítulo, no entanto, a força iônica da solução também promove alterações no potencial zeta. A Figura 5.15 mostra a alteração de potencial zeta para diferentes pH's na presença de Ca ou Mg com origem em cloretos e sulfatos.

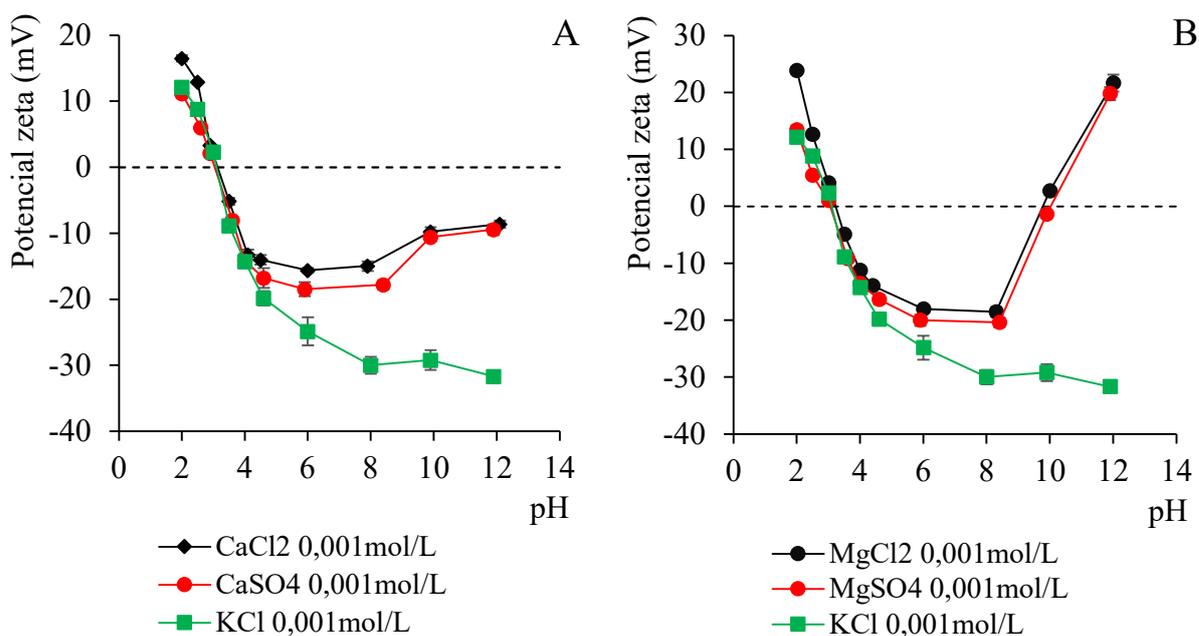


Figura 5.15 – Variação do potencial zeta em função do pH para diferentes forças iônicas resultantes do ânion utilizado na preparação da suspensão contendo Ca (A) e Mg (B).

Observa-se na Figura 5.15 uma ligeira alteração do potencial zeta, fora da margem de erro representada pelo desvio padrão das leituras, quando a fonte de cálcio e de magnésio são alteradas de cloreto para sulfato. As alterações são mais marcadas nos extremos das curvas,

tanto para o eletrólito de Ca quanto para o eletrólito de Mg (pH's < 3 e pH's > 8). No faixa de pH entre 3 e 8 a alteração do potencial zeta é ainda mais sutil. Ao alterar a fonte de Ca e Mg modifica-se também na força iônica da solução visto que os ânions cloreto e sulfato apresentam cargas diferentes.

A força iônica ( $I$ ) de uma solução pode ser calculada de acordo com a equação (5.7) reproduzida abaixo.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \quad (5.7)$$

Em que  $C$  é a concentração molar do íon  $i$  e  $Z$  é a carga do íon  $i$ . A relação da força iônica com o potencial zeta se dá através do comprimento de Debye que representa a extensão da camada difusa através das equações (5.8) e (5.9) abaixo.

$$k^{-1} = \left( \frac{\varepsilon k_b T}{2eIF} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.8)$$

$$z = \frac{Q_E}{4\pi\varepsilon a(1 + ka)} \quad (5.9)$$

Em que  $k^{-1}$  é o comprimento de Debye,  $k_b$  é a constante de Boltzmann,  $\varepsilon$  é a constante de permissividade do meio,  $T$  é a temperatura termodinâmica,  $e$  é a carga elementar,  $F$  é a constante de Faraday,  $Q_E$  é a cargas da unidade electrocinética e  $a$  é o raio da partícula.

A força iônica para algumas condições de pH dos eletrólitos apresentados na Figura 5.15 pode ser observada na Tabela V.4. Esses resultados foram obtidos através da simulação termodinâmica da solução dos eletrólitos.

Conforme pode ser verificado na Tabela V.4, a força iônica é sempre maior na presença do ânion sulfato e varia com o pH de acordo com a especiação dos íons em solução. De maneira simplificada, isso ocorre devido à presença do íon sulfato em solução que apresenta carga 2-, e quando comparada à carga do cloreto (1-) promove uma elevação da força iônica com

consequente compressão do comprimento de Debye ( $\kappa^{-1}$ ) e reduz o potencial zeta conforme apresentado pelas equações (5.7) a (5.9). Mesmo em condições em que ocorre a precipitação de brucita (Figura 5.15B) a força iônica é reduzida, mas a presença de sulfato mantém a força iônica do sistema superior à do sistema contendo cloreto.

Tabela V.4 – Força iônica da solução em diferentes condições de pH para concentração total do eletrólito de 0,001 mol/L obtida por simulação termodinâmica em PHREEQC (Base de dados llnl.dat).

pH	Força iônica ( $\times 10^{-3}$ mol/L)			
	CaCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>
2,0	14,830	15,210	14,920	15,200
3,1	4,592	5,317	4,589	5,125
4,0	3,849	4,672	3,853	4,388
6,0	3,750	4,571	3,748	4,291
8,0	3,749	4,570	3,746	4,290
10,0	3,846	4,677	2,820	3,928
12,0	15,310	15,360	13,330	15,100

Ao alterar a fonte de Ca ou Mg a especiação do sistema na presença de sulfato (Figura 5.16) se mantém, aproximadamente, semelhante a especiação na presença de cloreto (Figura 5.8) para os íons Ca e Mg. A diferença ocorre no surgimento de espécies contendo sulfato, principalmente o ânion  $\text{SO}_4^{2-}$  e os sulfatos dos cátions metálicos solúveis ( $\text{CaSO}_4$  e  $\text{MgSO}_4$ ). O primeiro, contribui para elevação da força iônica da solução, uma vez que apresenta carga 2-. Por outro lado, a formação dos sulfatos de Ca e Mg solúveis, preditos na simulação, promove efeito contrário pois remove os íons da solução. A relação entre a concentração dos íons sulfato e os sulfatos solúveis de Ca e Mg diferem em pelo menos uma ordem de grandeza na especiação indicada na figura 5.16 e, portanto, a contribuição para o aumento da força iônica é maior devido a presença dos íons sulfato em solução.

De maneira semelhante à curva de potencial zeta na presença de  $\text{MgCl}_2$ , a simulação indica a formação de brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) a partir de pH 9,6 o que contribui para a elevação do potencial zeta e para sua reversão a partir de pH 10. No entanto, na presença de  $\text{MgSO}_4$ , a força

iônica é maior que em  $\text{MgCl}_2$  e, embora não haja reversão de potencial zeta, o módulo do potencial é reduzido como previsto pelas equações (5.7) a (5.9).

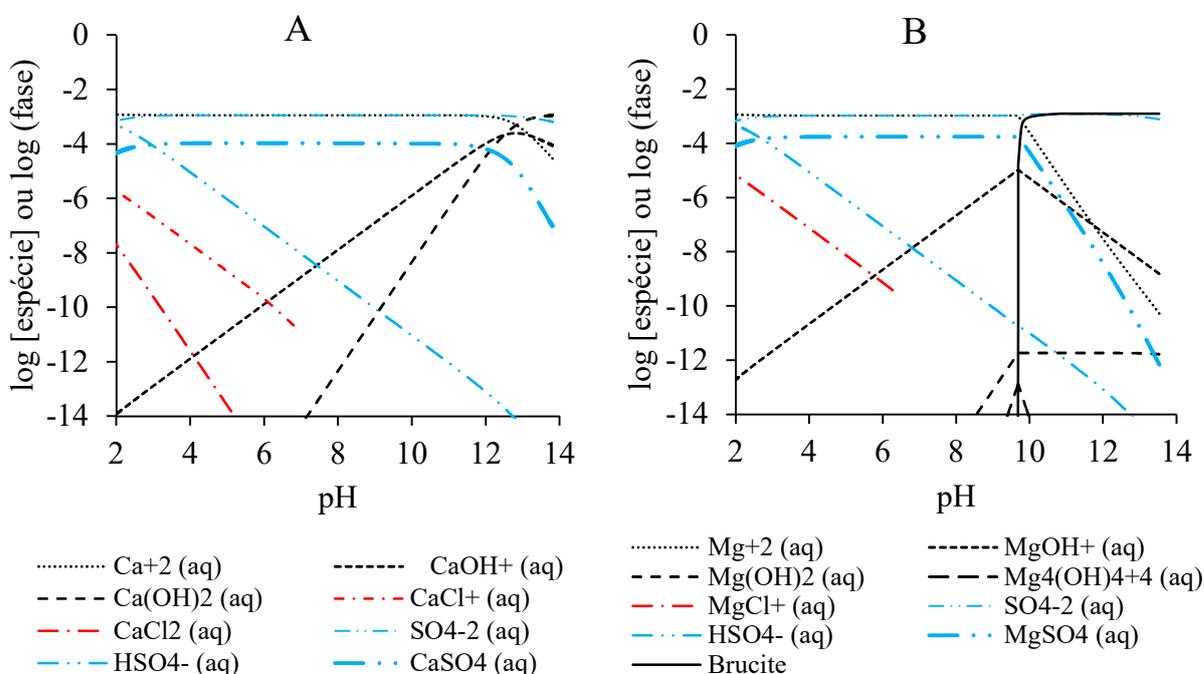


Figura 5.16 – Especiação de Ca (A) e Mg (B) obtida por simulação termodinâmica em PHREEQC (Base de dados llnl.dat) para concentração total de  $\text{CaSO}_4$  e  $\text{MgSO}_4$  de  $0,001\text{mol/L}$ .

Na maioria dos sistemas minerais, os íons Ca e Mg coexistem em solução. Dessa maneira, buscou-se também avaliar e compreender os efeitos desses dois eletrólitos de maneira conjunta para o mineral em estudo. A Figura 5.17 mostra os resultados de potencial zeta na presença de Ca e Mg tendo como fonte o cloreto e a Figura 5.19 mostra os resultados de potencial zeta na presença dos eletrólitos tendo como fonte o sulfato.

De maneira geral, o módulo do potencial zeta do pirocloro reduz quando Ca e Mg estão presentes em solução. Na faixa de pH menor que 10, o comportamento do potencial zeta é semelhante para quaisquer das concentrações avaliadas, apresentando um módulo menor que aquele apresentado quando o potencial zeta foi analisado na presença de um único eletrólito. Isso pode estar associado à força iônica da solução (Tabela V.5) que é maior quando os eletrólitos foram avaliados em conjunto em relação à sua presença de maneira isolada.

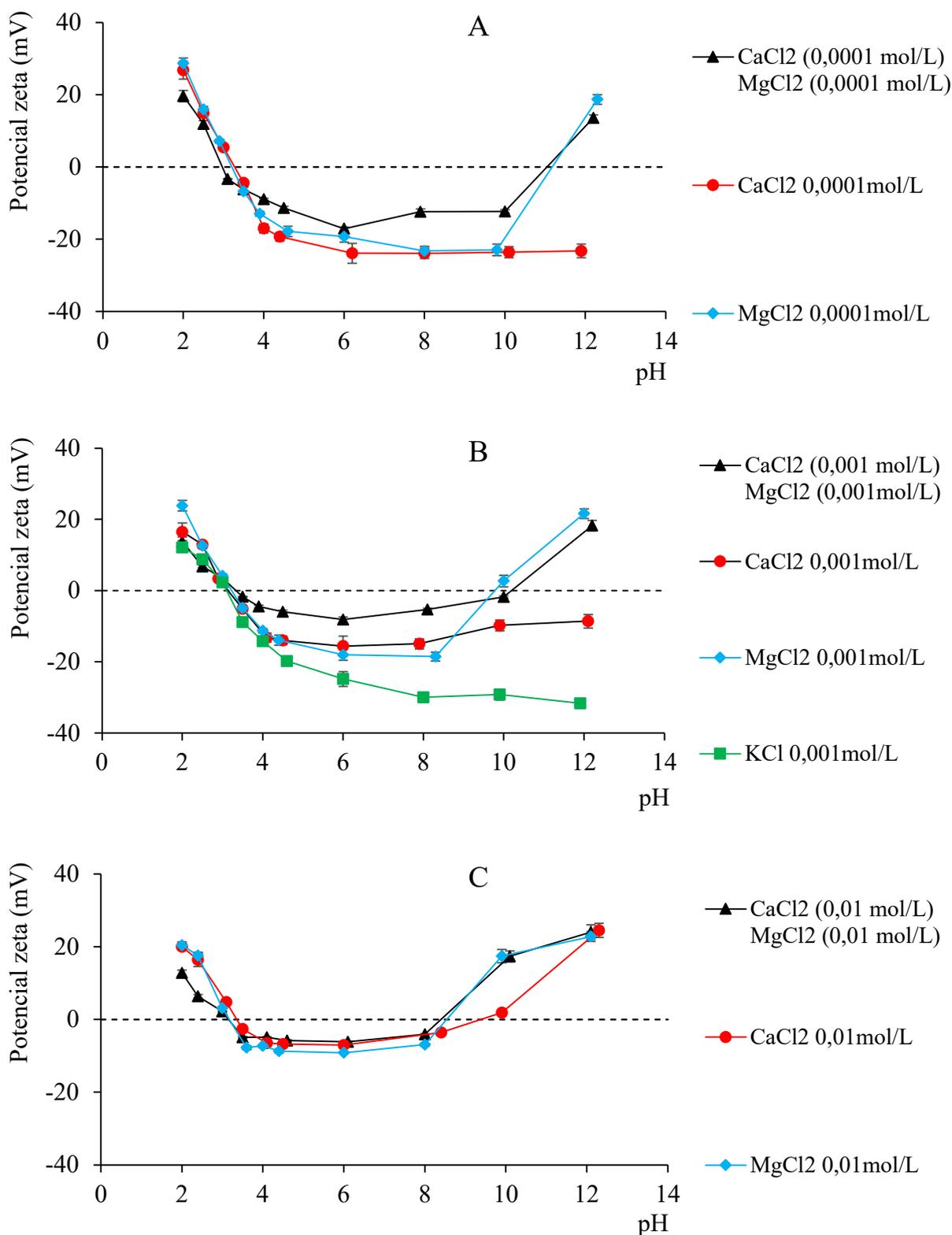


Figura 5.17 – Potencial zeta de picrocloro na presença de eletrólitos Ca e Mg de fontes de cloreto em concentrações de 0,0001mol/L (A), 0,001mol/L (B) e 0,01mol/L (C).

Tabela V.5 – Força iônica da solução em diferentes condições de pH obtida por simulação termodinâmica em PHREEQC (Base de dados llnl.dat).

pH		2	3,1	4	6	8	10	12	
Força iônica (x10 <sup>-3</sup> mol/L)	0,0001 mol/L	CaCl <sub>2</sub>	11,35	1,201	0,4690	0,3760	0,3750	0,4746	11,10
		MgCl <sub>2</sub>	11,35	1,189	0,4809	0,3760	0,3749	0,4689	10,99
		CaCl <sub>2</sub> + MgCl <sub>2</sub>	11,74	1,579	0,8513	0,7509	0,7509	0,8479	11,36
	0,001 mol/L	CaCl <sub>2</sub>	14,83	4,592	3,849	3,750	3,749	3,8232	15,36
		MgCl <sub>2</sub>	14,92	4,589	3,856	3,748	3,746	2,820	13,33
		CaCl <sub>2</sub> + MgCl <sub>2</sub>	18,43	8,355	7,599	7,492	7,492	6,604	17,36
	0,01 mol/L	CaCl <sub>2</sub>	49,05	38,34	37,54	37,43	37,43	37,41	48,40
		MgCl <sub>2</sub>	48,80	38,15	37,40	37,28	37,82	25,16	36,32
		CaCl <sub>2</sub> + MgCl <sub>2</sub>	86,23	75,37	74,55	74,44	74,43	62,74	73,22

O comportamento da curva de potencial zeta muda para os dois últimos pH's alcalinos avaliados (10 e 12). Em concentrações muito baixas (0,0001mol/L CaCl<sub>2</sub> + 0,0001mol/L MgCl<sub>2</sub>) há uma mudança do sinal do potencial zeta entre pH 10 e 12. O mesmo pode ser observado para as concentrações de 0,001mol/L CaCl<sub>2</sub> + 0,001mol/L MgCl<sub>2</sub>, no entanto, essa reversão para concentrações mais elevadas (0,01mol/L CaCl<sub>2</sub> + 0,01mol/L MgCl<sub>2</sub>) ocorre entre pH 8 e 10 e tende a se estabilizar perto de +22mV.

Nessa região alcalina ocorre a precipitação do hidróxido de magnésio (brucita) conforme ilustra a Figura 5.18. A saturação da brucita para concentrações mais baixas de MgCl<sub>2</sub> ocorre em pH acima de 10, entretanto, para concentrações mais elevadas ocorre entre pH 9 e 10. Como não existem espécies compostas por Ca e Mg simultaneamente, a especiação desse sistema é muito semelhante a sobreposição da especiação de Ca e Mg obtidas separadamente.

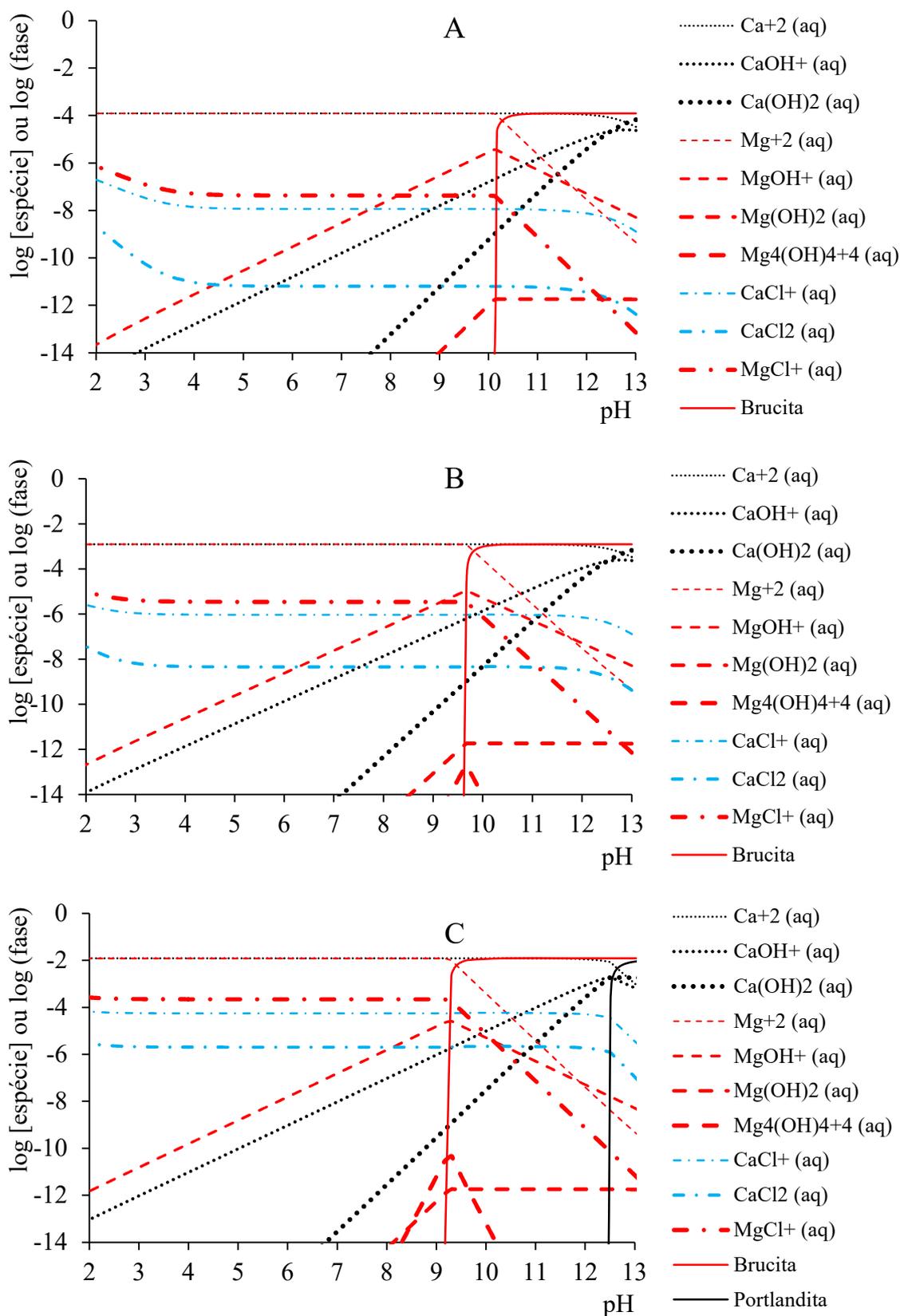


Figura 5.18 – Especiação de Ca e Mg obtida por simulação termodinâmica em PHREEQC (Base de dados *llnl.dat*) para concentração de 0,0001 mol/L de Ca e Mg (A), 0,001 mol/L de Ca e Mg (B) e 0,01 mol/L de Ca e Mg (C), com base de cloreto.

Portanto, o aumento do potencial zeta para condições de pH 10 e 12 apresenta uma contribuição importante devido à formação desse precipitado que, como mencionado anteriormente, apresenta um potencial zeta nesse meio da ordem de +30mV (p. 97). No entanto, como a força iônica aumenta na presença de  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2$  simultaneamente, o módulo tende a se reduzir.

Alterar a fonte de Ca e Mg para sulfato, conforme apresentado na figura 5.19 promove o deslocamento da curva de potencial zeta para baixo. Como indicado anteriormente, essa mudança de fonte de Ca e Mg promove também uma alteração da força iônica em função da carga 2- do sulfato em relação a carga 1- do cloreto. E, como consequência, o módulo do potencial zeta tende a diminuir pela compressão gerada na camada difusa. No entanto, os íons sulfato também se distribuirão no interior do plano externo de Helmholtz. Por esse motivo, os potenciais zeta na presença de sulfato são ligeiramente menores que os potenciais zeta na presença de cloreto.

A Figura 5.20 mostra o diagrama de especiação para o sistema em que a fonte de Ca e Mg são sulfatos para 0,001mol/L. Observa-se que abaixo de pH 7 ocorre o aparecimento de espécies compostas por cloreto. Isso ocorre devido à utilização de ácido clorídrico para a modulação do pH do meio. É possível perceber também que o sulfato é a espécie majoritária dentro de toda a faixa de pH apresentada. Os cátions metálicos também predominam em grande parte da faixa. O  $\text{Mg}^{2+}$  decresce a partir da precipitação da brucita, sendo superado pela espécie  $\text{Mg(OH)}^+$  a partir de pH 11,7. O íons  $\text{Ca}^{2+}$  predominam em toda a faixa de pH utilizados para aferição do potencial zeta. Apenas em pH acima de 12,9 a espécie  $\text{Ca(OH)}_2$  solúvel supera a espécie do cátion metálico. A espécie  $\text{Ca(OH)}^+$  é a segunda espécie majoritária para cálcio entre pH 6 e 12,5.

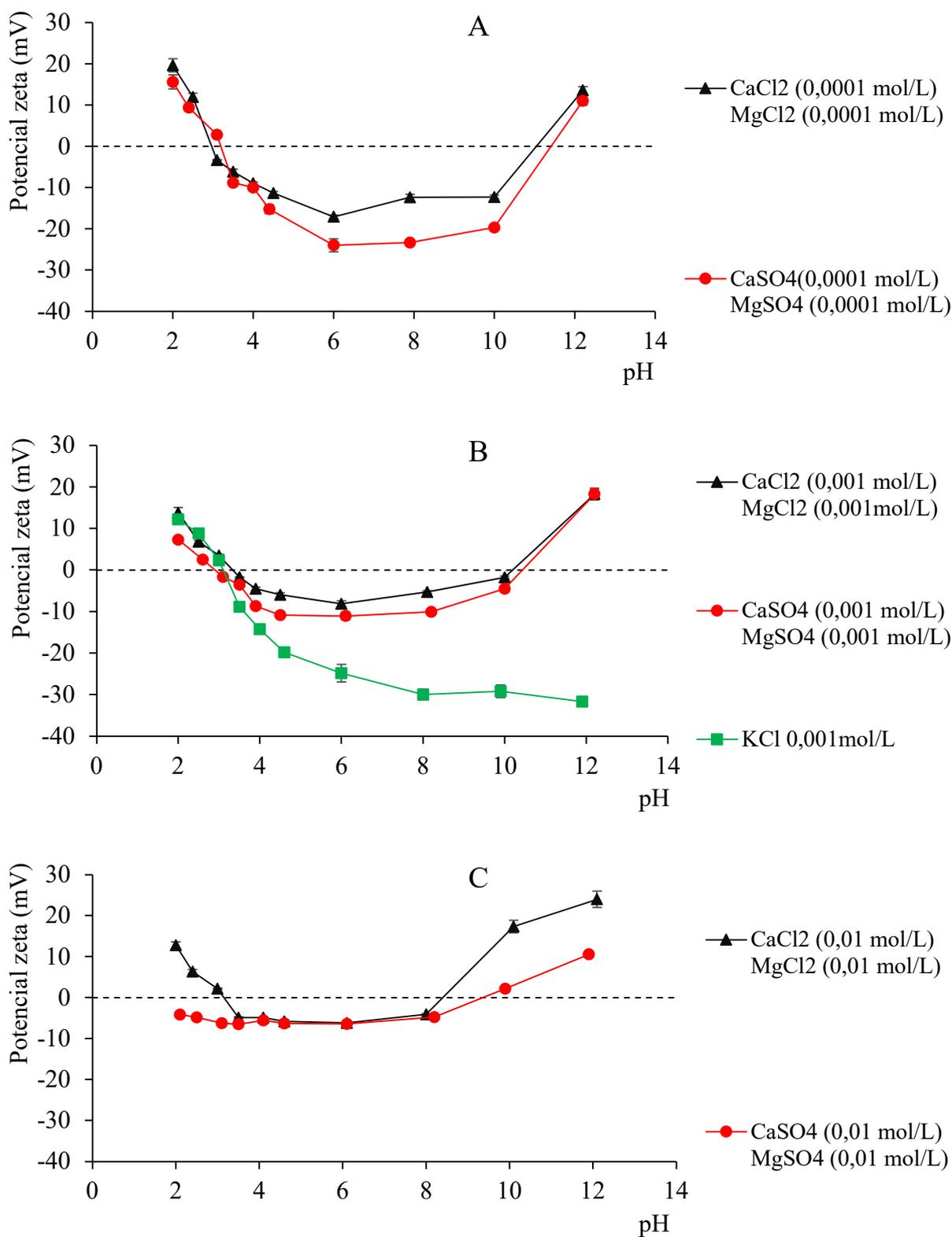


Figura 5.19 – Potencial zeta de pirocloro na presença de eletrólitos Ca e Mg de fontes de cloreto e sulfato em concentrações de 0,0001mol/L (A), 0,001mol/L (B) e 0,01mol/L (C).

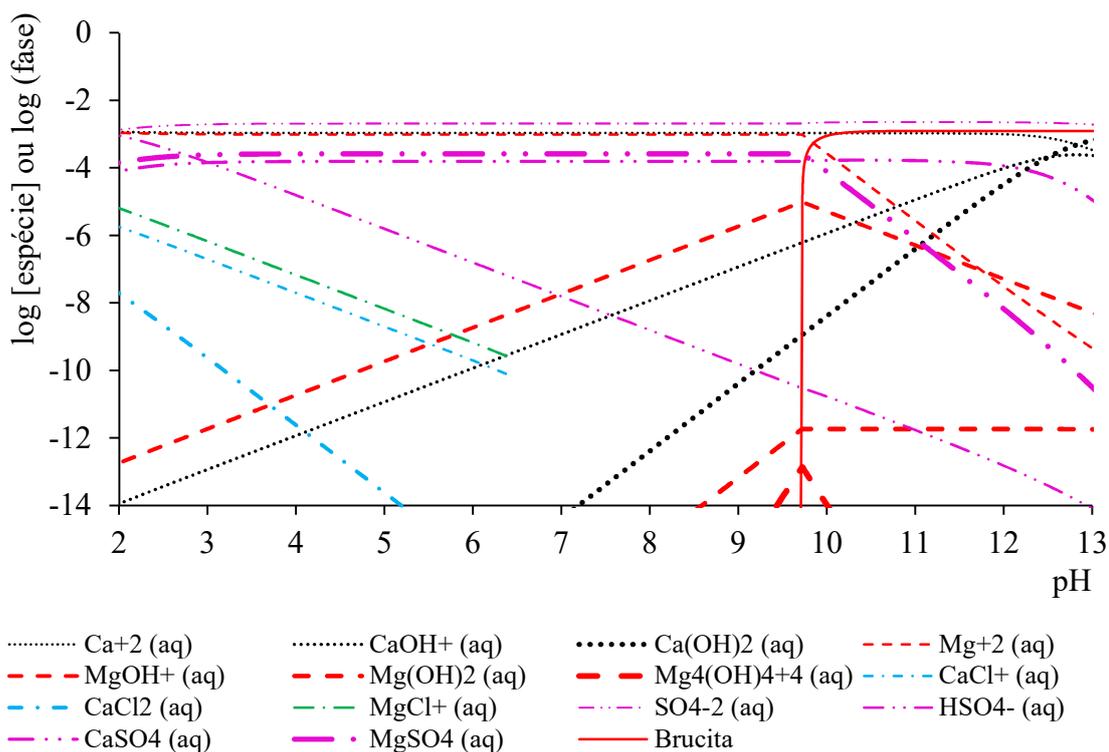


Figura 5.20 – Especiação de Ca e Mg obtida por simulação termodinâmica em PHREEQC (Base de dados llnl.dat) para concentração de 0,001 mol/L, com base em sulfato.

Íons cálcio e magnésio também podem coexistir com fontes de cloreto e sulfato. A Figura 5.21 mostra os resultados de potencial zeta para diferentes concentrações de Ca e Mg em que as fontes associadas a esses metais se alternam entre cloreto e sulfato. Como pode ser observado, os valores de potencial zeta são muito semelhantes entre as duas curvas para cada gráfico. Isso ocorre porque a alteração da força iônica da solução é praticamente inexistente, conforme Tabela V.6. A especiação desse sistema é apresentada na Figura 5.22.

Outro aspecto que corrobora a ligeira alteração nos potenciais zeta do pirocloro quando se alternam as fontes de Ca e Mg entre cloreto e sulfato é que a especiação do sistema, obtido por simulação termodinâmica, não se altera (Figura 5.22). Embora a especiação seja mais complexa que as demais, por envolver espécies de Ca, Mg e de suas bases (cloreto e sulfato) a ligeira alteração no potencial zeta indica, para o caso estudado, que o íon metálico e seus complexos são os principais responsáveis pela modificação do potencial zeta, independentemente da sua fonte.

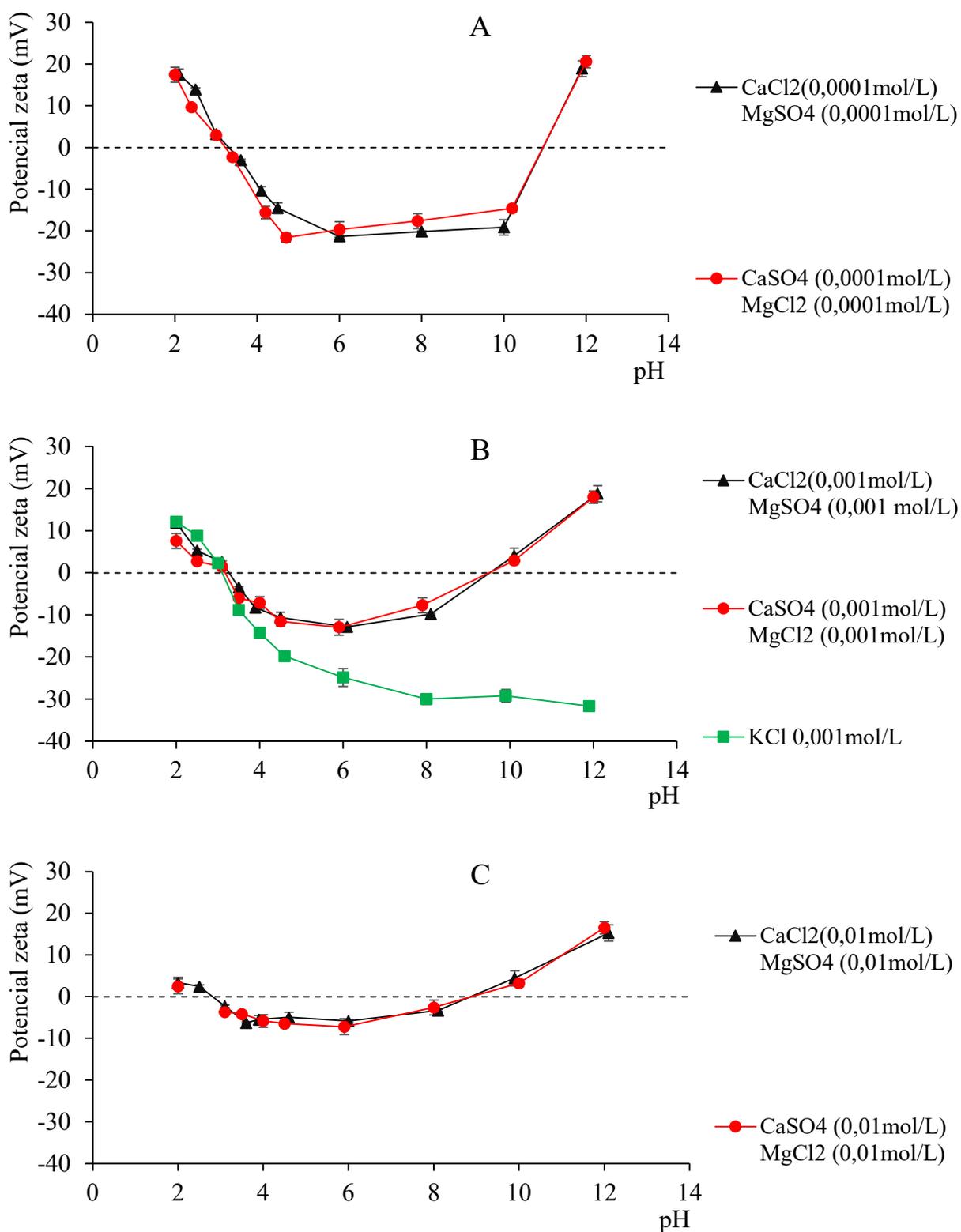


Figura 5.21 – Variação do potencial zeta com o pH em função da concentração dos eletrólitos e na alternância entre as fontes de Ca e Mg entre cloreto e sulfato: 0,0001 mol/L (A), 0,001 mol/L (B) e 0,01 mol/L (C).

Tabela V.6 – Força iônica da solução em diferentes condições de pH para os sistemas  $[\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2]$ ,  $[\text{CaCl}_2 + \text{MgSO}_4]$ ,  $[\text{CaSO}_4 + \text{MgCl}_2]$  e  $[\text{CaSO}_4 + \text{MgSO}_4]$  obtida por simulação termodinâmica em PHREEQC (Base de dados llnl.dat).

pH	Força iônica ( $\times 10^{-3}$ mol/L)			
	0,001mol/L $\text{CaCl}_2 +$ 0,001mol/L $\text{MgCl}_2$	0,001mol/L $\text{CaCl}_2 +$ 0,001mol/L $\text{MgSO}_4$	0,001mol/L $\text{CaSO}_4 +$ 0,001mol/L $\text{MgCl}_2$	0,001mol/L $\text{CaSO}_4 +$ 0,001mol/L $\text{MgSO}_4$
2,0	18,43		19,02	19,35
3,1	8,355		8,685	9,164
4,0	7,599		7,929	8,420
6,0	7,492		7,822	8,315
8,0	7,492		7,822	8,315
10,0	6,604		7,359	8,179
12,0	17,36		18,01	18,84

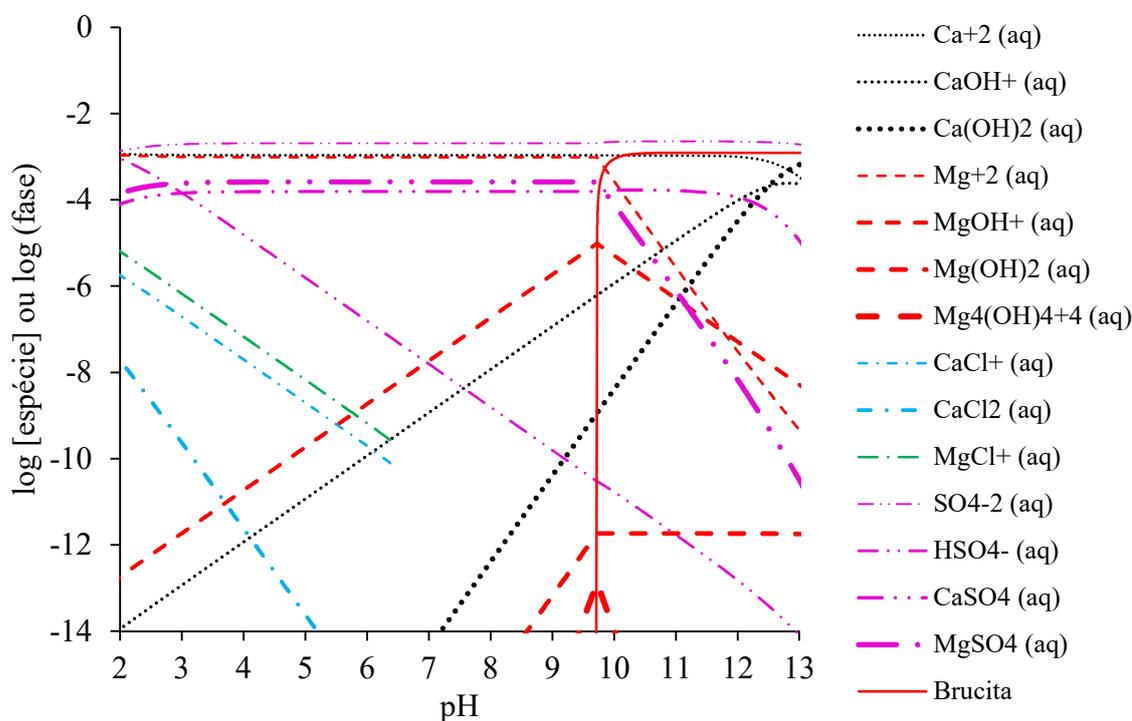


Figura 5.22 – Especiação de Ca e Mg obtida por simulação termodinâmica em PHREEQC (Base de dados llnl.dat) com alternância da fonte dos eletrólitos entre cloreto e sulfato para o sistema de 0,001mol/L  $\text{CaCl}_2 + 0,001\text{mol/L MgSO}_4$  ou 0,001mol/L  $\text{CaSO}_4 + 0,001\text{mol/L MgCl}_2$ .

Comparando-se as curvas de potencial zeta das Figuras 5.19 e 5.21 para as mesmas concentrações observa-se que as curvas da Figura 5.21 encontram-se exatamente entre as curvas de potencial zeta construídas com os cloretos de Ca e Mg e as curvas construídas com sulfatos de Ca e Mg. A Tabela V.6 apresenta ainda a força iônica obtida pela simulação com o PHREEQC para as quatro curvas envolvendo Ca e Mg de fonte de cloreto, de fontes alternadas entre cloreto e sulfato e somente com sulfato. Como indicado anteriormente, os valores de força iônica apresentados para o sistema com fontes alternadas Ca e Mg entre cloreto e sulfato são muito próximos. Esses valores são ainda intermediários entre as curvas obtidas com Ca e Mg somente de cloretos e Ca e Mg somente de sulfatos. Tal fato corrobora a hipótese de que as alterações de potencial zeta nesses sistemas se dá em função da força iônica da solução.

A avaliação do potencial zeta ocorreu também para as condições de estudo para a microflotação de pirocloro com os coletores que serão apresentados no capítulo seguinte. As curvas de potencial zeta com concentrações de Ca (200mg/L) e Mg (100mg/L) construídas a partir de cloretos, sulfatos e da alternância entre sulfato e cloreto são apresentadas na Figura 5.23.

Na Figura 5.23 observa-se que as curvas apresentam uma mesma tendência: em pH's extremos ( $\text{pH} < 3,5$  e  $\text{pH} \geq 10$ ) os valores de potencial zeta são positivos, e em pH's intermediários ( $3,5 \leq \text{pH} < 10$ ) o potencial zeta é negativo. As curvas de potencial zeta na presença de eletrólitos indiferentes apresentam características de possuir apenas um ponto de reversão de potencial zeta, como ocorre para a curva o pirocloro na Figura 5.6 (p. 90). Em regiões de potencial zeta positivo e em meio ácido, o valor positivo está associado a interação do mineral com a água e os íons  $\text{H}^+$  e nas regiões de pH alcalino e valor de potencial zeta positivo, o valor negativo está associado a interação do mineral com íons  $\text{OH}^-$ , além das outras possibilidades de origem da carga nos minerais.

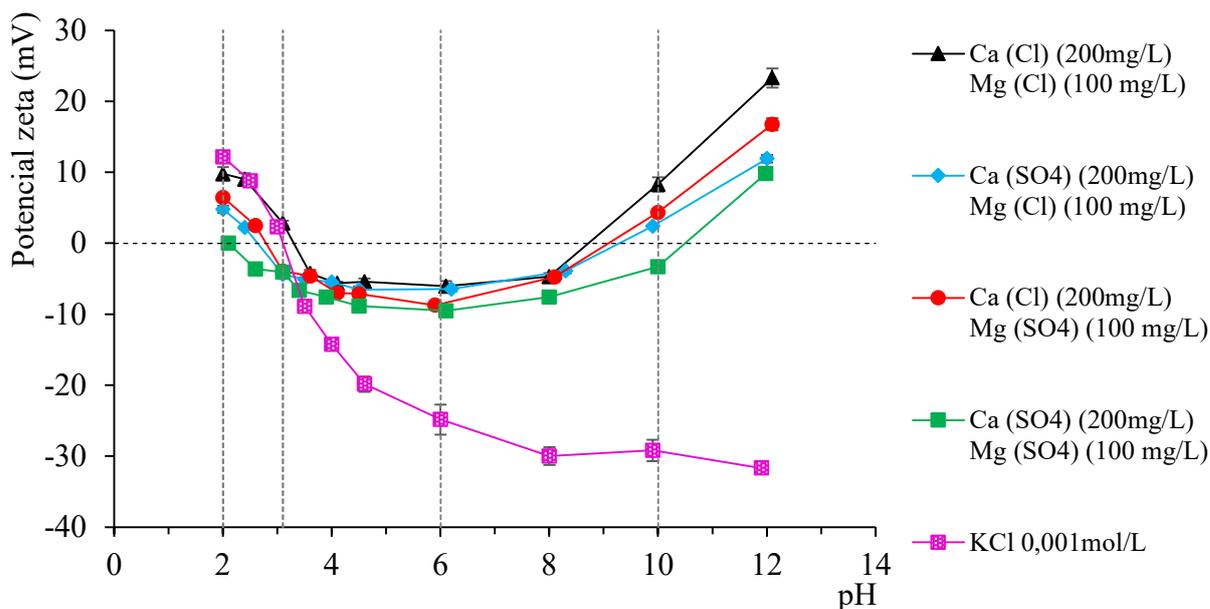


Figura 5.23 – Curvas de potencial zeta na presença de 0,001mol/L (KCl) e de 200mg/L (Ca) e 100mg/L (Mg) com fonte de cloreto, sulfato e alternada entre cloreto e sulfato.

Outro aspecto relevante observado na Figura 5.23 corresponde ao posicionamento das curvas de potencial zeta. Conforme comentado anteriormente, as curvas de potencial zeta em que a fonte de Ca e Mg se alternam entre cloreto e sulfato apresenta-se entre as curvas de potencial zeta em que a fonte de Ca e Mg são exclusivamente de cloreto ou sulfato. Isso ocorre devido à força iônica da solução contendo os sulfatos de Ca e Mg ser maior que a força iônica contendo somente os cloretos de Ca e Mg, enquanto a força iônica contendo fontes alternadas de Ca e Mg entre cloreto e sulfato apresentam valores intermediários aos valores apresentados pelas duas curvas. A diferença entre a força iônica das curvas ocorre principalmente devido à presença dos íons sulfato que apresentam carga 2- enquanto o cloreto apresenta carga 1-.

Da curva de potencial zeta de pirocloro contendo Ca e Mg com fonte em cloreto foram selecionados quatro pH's de interesse para estudos de microflotação com coletores aniônicos e catiônico. Os pH's selecionados foram 2; 3,1; 6 e 10. O pH 2 corresponde ao pH de etapas *cleaner* da flotação de minério de nióbio. O pH 3,1 corresponde ao pH em que o potencial zeta é positivo e apresenta um módulo pequeno (+2,9mV). Em pH 6, o potencial zeta é negativo e corresponde ao menor valor na curva (-6,0mV). Por fim, o pH 10 corresponde ao potencial em que há reversão de carga e o valor do potencial volta a ser positivo (+12,0mV). Em todas essas

condições, o potencial zeta foi alterado devido a presença dos eletrólitos Ca e Mg comparados aos valores obtidos com eletrólito indiferente (KCl 0,001mol/L).

## 5.6 Conclusão

A presença de íons cálcio e magnésio como eletrólitos alteram a curva potencial zeta da amostra de pirocloro. No entanto, o ponto isoelétrico não se modificou para as concentrações abaixo de 0,001mol/L do eletrólito, permanecendo entre 3,1 e 3,2. De maneira isolada, a presença de Ca é capaz de reverter o potencial zeta entre pH 8 e 10 em concentrações de 0,01mol/L (400mg/L de Ca), enquanto na presença de Mg a reversão ocorre em pH entre 8 e 10 para concentrações maiores que 0,001mol/L (24mg/L de Mg) e entre 10 e 12 para concentrações de 0,0001mol/L (2,4 mg/L de Mg). As reversões de potencial zeta para o pirocloro na presença de cálcio estão associadas à adsorção de hidroxicomplexos do metal enquanto na presença de Mg, soma-se aos hidroxicomplexos, o efeito causado pela presença de precipitado de magnésio, como a brucita.

Na presença simultânea de Ca e Mg as curvas de potencial zeta tendem a ficar comprimidas à medida que a concentração aumenta devido à soma dos efeitos da presença dos eletrólitos e do aumento da força iônica. A presença dos eletrólitos na forma de sulfato promove também uma ligeira redução do ponto isoelétrico de 3,2 para 2,9 em concentração de 0,001mol/L de CaSO<sub>4</sub> e 0,001mol/L de MgSO<sub>4</sub>. Em concentrações de eletrólitos de 0,01mol/L contendo sulfato o ponto isoelétrico do pirocloro não foi observado para a faixa estudada (2<pH<12).

A alteração das fontes de Ca e Mg de cloreto para sulfato, isoladamente ou quando os eletrólitos estão presentes simultaneamente na suspensão, promove um ligeiro deslocamento da curva de potencial zeta para baixo, associada a alteração da força iônica em função da carga do íon sulfato. Entretanto, na presença simultânea dos eletrólitos no meio, de fontes alternadas de Ca e Mg, o potencial zeta é praticamente o mesmo, indicando que a especiação e a força iônica na suspensão independem da fonte dos metais.

Em concentrações de 200mg/L de Ca e 100mg/L de Mg as curvas de potencial zeta na presença de Ca e Mg com fontes alternadas de cloreto e sulfato estão compreendidas entre as curvas obtidas somente com cloreto ou somente com sulfato, evidenciando os efeitos da força

iônica no potencial zeta. Além disso, as curvas na presença de Ca e Mg com fontes alternadas de cloreto e sulfato apresentam resultados praticamente idênticos em toda a faixa de pH.

Os pH's 2; 3,1; 6 e 10 são indicados para avaliar a microflotação de pirocloro na presença e ausência de eletrólitos por representar diferentes regiões na curva de potencial zeta comparadas à curva com eletrólito indiferente (KCl 0,001 mol/L). O pH 2 representa a condição da etapa *cleaner* industrial, e a região ácida com maior potencial zeta (+9,8mV); o pH 3,1 representa o menor módulo de potencial zeta da curva (+2,9mV); o pH 6,0 representa a região de potencial zeta mais negativa (-6,0mV) e em pH 10,0 a região com potencial positivo após a reversão de potencial zeta. Nas mesmas condições de pH o potencial zeta na presença de KCl 0,001mol/L são +12,0mV (pH 2); +2,3mV (pH 3,1); -24,8mV (pH 6) e -29,2mV (pH 10).

## 5.7 Referências

ALI, S. A.; GAUGLITZ, P. A.; ROSSEN, W. R. Stability of solids-coated liquid layers between bubbles. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 8, p. 2742–2745, 2000. [doi.org/10.1021/ie990921m](https://doi.org/10.1021/ie990921m)

ATA, S. Phenomena in the froth phase of flotation - A review. **International Journal of Mineral Processing**, v. 102–103, p. 1–12, 2012. [doi.org/10.1016/j.minpro.2011.09.008](https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.09.008)

BALTAR, C. A. M. **Flotação: em nova abordagem**. Recife: Ed. UFPE, 2021.

BARNES, A.; SAPSFROD, D. J.; DEY, M.; WILLIAMS, K. P. Heterogeneous Fe(II) oxidation and zeta potential. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 100, n. 2–3, p. 192–198, 2009. [doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.06.001](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.06.001)

CHEN, Q.; TIAN, M.; KASOMO, R.M.; LI, H.; ZHENG, H.; SONG, S.; LUO, H.; HE, D. Depression effect of Al(III) and Fe(III) on rutile flotation using dodecylamine polyoxyethylene ether as collector. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects**, v. 603, 125269, 2020. [doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125269](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125269)

ESPINOSA-GOMEZ, R.; FINCH, J. A.; LAPLANTE, A. R. Effects of the type of water on the selective flotation of pyrochlore from niobec. **Colloids and Surfaces**, v. 26, p. 333–350, 1987. [doi.org/10.1016/0166-6622\(87\)80125-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(87)80125-7)

FU, Y.; YIN, W.; DONG, X.; SUN, C.; YANG, N.; YAO, J.; LI, H.; LI, C.; KIM, H. New insights into the flotation responses of brucite and serpentine for different conditioning times: Surface dissolution behavior. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 28, n. 12, p. 1898-1907. 2021. [doi.org/10.1007/s12613-020-2158-1](https://doi.org/10.1007/s12613-020-2158-1)

FUERSTENAU, D. W. Interfacial Processes in Mineral/Water. **Pure and Applied Chemistry**, p. 135–164, 1970. [doi.org/10.1351/pac197024010135](https://doi.org/10.1351/pac197024010135)

FUERSTENAU, D. W.; PRADIP. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 114–115, p. 9–26, 2005. [doi.org/10.1016/j.cis.2004.08.006](https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.08.006)

GIBSON, C. E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literature and the current state of industrial operations. **International Journal of Mineral Processing**, v. 137, p. 82–97, 2015. [doi.org/10.1016/j.minpro.2015.02.005](https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.02.005)

GIBSON, C. E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Pyrochlore flotation from silicate gangue minerals: Amine adsorption mechanisms and the effect of modifying reagents. **Minerals Engineering**, v. 171, p. 1–12, 2021. [doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107100](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107100)

HENRIQUES, A. B. **Caracterização e estudo das propriedades eletrocinéticas dos minerais de ferro: Hematita, Goethita e Magnetita**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012. [hdl.handle.net/1843/BUOS-8XTQXL](https://hdl.handle.net/1843/BUOS-8XTQXL)

HIGGINS, F. K.; MAGLIOCO, L. G.; COLTHUP, N. B. Infrared and Raman spectroscopy study of alkyl hydroxamic acid and alkyl hydroxamate isomers. **Applied Spectroscopy**, v. 60, n. 3, p. 279–287, 2006. [doi.org/10.1366/000370206776342517](https://doi.org/10.1366/000370206776342517)

HIRAJIMA, T.; SUYANTARA, G. P. W.; ICHIKAWA, O.; ELMAHDY, A. M.; MIKI, H.; SASAKI, K. Effect of  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  as divalent seawater cations on the floatability of molybdenite and chalcopyrite. **Minerals Engineering**, v. 96–97, p. 83–93, 2016. [dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.023](https://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.023)

IKUMAPAYI, F.; MAKITALO, M.; JOHANSSON, B.; RAO, K. H. Recycling of process water in sulphide flotation: Effect of calcium and sulphate ions on flotation of galena. **Minerals Engineering**, v. 39, p. 77–88, 2012. [doi.org/10.1016/j.mineng.2012.07.016](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.07.016)

JOHANSSON, G.; PUGH, R. J. The influence of particle size and hydrophobicity on the stability of mineralized froths. **International Journal of Mineral Processing**, v. 12, n. 1–2, p. 1–21, 1992. [doi.org/10.1016/0301-7516\(92\)90012-L](https://doi.org/10.1016/0301-7516(92)90012-L)

JUNG, M.; TADESSE, B.; DICK, C.; LOGAN, A.; DYER, L.; ALBIJANIC, B. Influence of monovalent and divalent cations on monazite flotation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 653, 2022. [doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129975](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129975)

LEJA, J. **Surface chemistry of froth flotation**. Nova York: Plenum Press, 1982.

LELIS, D. F.; LEÃO, V. A.; LIMA, R. M. F. Effect of EDTA on quartz and hematite flotation with starch/amine in an aqueous solution containing  $Mn^{2+}$  ions. **REM International Engineering Journal**, v. 69, n. 4, p. 479–485, 2016. [doi.org/10.1590/0370-44672016690014](https://doi.org/10.1590/0370-44672016690014)

LELIS, D. F.; CRUZ, D. G.; LIMA, R. M. F. Effects of calcium and chloride ions in iron ore reverse cationic flotation: Fundamental studies. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 40, n. 6, p. 402-409, 2019. [doi.org/10.1080/08827508.2019.1666122](https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1666122)

LELIS, D. F.; LIMA, R. M. F.; ROCHA, G. M.; LEAO, V. A. Effect of magnesium species on cationic flotation of quartz from hematite. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 43, n. 3, p. 339-345, 2022. [doi.org/10.1080/08827508.2020.1864362](https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1864362)

LIU, W.; MORAN, C. J.; VINK, S. A review of the effect of water quality on flotation. **Minerals Engineering**, v. 53, p. 91–100, 2013. [doi.org/10.1016/j.mineng.2013.07.011](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.07.011)

LIU, M.; LI, H.; JIANG, T.; LIU, Q. Flotation of coarse and fine pyrochlore using octyl hydroxamic acid and sodium oleate. **Minerals Engineering**, v. 132, p. 191–201, 2019. [doi.org/10.1016/j.mineng.2018.12.014](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.12.014)

MONTE, M. B. M. .; PERES, A. E. C. Química de superfície na flotação. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A. .; ALMEIDA, S. L. M. (Eds.). . **Tratamento de minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. p. 337–407.

MOOLMAN, D. W.; EKSTEEN, J. J.; ALDRICH, C.; VAN DEVENTER, J. S. J. The significance of flotation froth appearance for machine vision control. **International Journal of Mineral Processing**, v. 48, n. 3–4, p. 135–158, 1996. [doi.org/10.1016/S0301-7516\(96\)00022-1](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(96)00022-1)

NI, X.; PARRENT, M.; CAO, M.; HUANG, L.; BOUJILA, A.; LIU, Q. Developing flotation reagents for niobium oxide recovery from carbonatite Nb ores. **Minerals Engineering**, v. 36–38, p. 111–118, 2012. [doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.003](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.003)

NI, X.; LIU, Q. Adsorption behaviour of sodium hexametaphosphate on pyrochlore and calcite. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 52, n. 4, p. 473–478, 2013a. [doi.org/10.1179/1879139513Y.0000000088](https://doi.org/10.1179/1879139513Y.0000000088)

NIGRI, E. M.; SANTOS, A. L. A.; ROCHA, S. D. F. Electrocoagulation associated with CO<sub>2</sub> mineralization applied to fluoride removal from mining industry wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 209, p. 58–70, 2021. [doi.org/10.5004/dwt.2021.26520](https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26520)

NUNES, A. P. L. **Estudos eletrocinéticos e de flotabilidade de wavellita, turquesa, senegalita e apatita**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012. [hdl.handle.net/1843/BUOS-8Z7P55](https://hdl.handle.net/1843/BUOS-8Z7P55)

PARKHURST, D. L.; APPELO, C. A. J. Description of input and examples for PHREEQC version 3: A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. In: **U.S. Geological Survey Techniques and Methods**, Denver: USGS: livro 6, cap. A43, p. 1-497, 2013. <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>

PARKS, G. Adsorption in marine environment. In: RILEY, J.P; SKIRROW, G. (Ed.). **Chemical oceanography**. Londres: Academic Press, 1975.

PERES, A. E. C.; ARAÚJO, A. C. A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. In: CHAVES, A. P. (Ed.). **Teoria e prática do tratamento de minérios**. São Paulo: Signus, 2009. p. 484.

RABOCKAI, T. **Físico-química de superfícies**. Secretaria-Geral da Organização dos Estados Americanos, Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, 1979. 128p.

RAGHAVAN, S.; HSU, L. L. Factors affecting the flotation recovery of molybdenite from porphyry copper ores. **International Journal of Mineral Processing**, v. 12, n. 1-3, p. 145-162, 1984. [doi.org/10.1016/0301-7516\(84\)90026-7](https://doi.org/10.1016/0301-7516(84)90026-7)

RAO, S.R.; ESPINOZA-GOMEZ, R.; FINCH, J.A.; BISS, R. Effects of water chemistry on the flotation of pyrochlore and silicate minerals. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 1, n. 3, p. 189–202, 1988. [doi.org/10.1016/0892-6875\(88\)90041-6](https://doi.org/10.1016/0892-6875(88)90041-6)

RAO, S. R.; FINCH, J. A. A review of water re-use in flotation. **Minerals Engineering**, v. 2, n. 1, p. 65–85, 1989. [doi.org/10.1016/0892-6875\(89\)90066-6](https://doi.org/10.1016/0892-6875(89)90066-6)

RUAN, Y.; ZHANG, Z.; LUO, H.; XIAO, C.; ZHOU, F.; CHI, R. Effects of metal ions on the flotation of apatite, dolomite and quartz. **Minerals**, v. 8, n. 4, p. 1-12, 2018. [doi.org/10.3390/min8040141](https://doi.org/10.3390/min8040141)

SANTOS, H. N.; NEUMANN, R. Caracterização mineralógica de pirocloro relacionado a carbonatitos. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 21. Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. [mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1404](https://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1404)

SCHUARZ, O. A.; VALDEZ, S.; ABREGÚ, B. Simulación numerica del processo de concentración de salmueras de la Puna Argentina. In: JORNADAS ARGENTINAS DE TRATAMIENTO DE MINERALES, XIV., 2018, Catamarca. **Anais...** Catamarca: Editorial Científica Universitaria, 2018. p. 546-553.

WILLS, B. A.; FINCH, J. A. **Wills' Mineral Processing Technology**: An introduction to the practical aspects os ore treatment and mineral recovery. 8 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2016.

ZHANG, W.; HONAKER, R.Q.; GROppo, J. G. Flotation of monazite in the presence of calcite part I: Calcium ion effects on the adsorption of hydroxamic acid. **Minerals Engineering**, v. 100, p. 40-48, 2017. [doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.020](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.020)

## **CAPÍTULO 6: Estudo da flotabilidade do pirocloro com coletores aniônicos na presença de eletrólitos modificadores de potencial zeta**

### **6.1 Introdução**

O pirocloro,  $(\text{Na, Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$ , é o principal mineral portador de nióbio disponível na natureza (SAMSONOV e KONSTANTINOV, 1960). Em segundo lugar encontra-se a columbita,  $(\text{Fe,Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$ , e posteriormente outros minerais portadores incluindo não só nióbio, mas também elementos terras raras como Ce, La, Y, etc.

Os principais depósitos brasileiros (Araxá e Catalão) correspondem a depósitos formados por lixiviação de carbonatitos primários, enquanto o terceiro maior produtor de nióbio (Niobec) do mundo, explora minerais de carbonatitos primários (PERRAULT e MANKER, 1981). Por sua formação geológica, o minério de nióbio e, o pirocloro, frequentemente, ocorrem associados a quantidade consideráveis de carbonatos (dolomita e calcita), silicatos e sulfetos (pirita). Dessa maneira, o processo de flotação consiste na flotação primária de carbonatos e silicatos seguida pela flotação direta de pirocloro do rejeito da flotação de carbonatos/silicatos (BULATOVIC, 2010; NI *et al.*, 2012; CHELGANI, 2013; GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015).

As investigações apresentadas na literatura para flotação de pirocloro foram conduzidas com amostras das três principais minas de carbonatitos no mundo e dividem-se em dois campos básicos: a otimização da flotação de carbonatos para evitar a perda de nióbio (ESPINOSA-GOMEZ, FINCH e LAPLANTE, 1987; CHELGANI, 2013); e na investigação direta da flotação de pirocloro sem necessidade da flotação prévia dos carbonatos (OLIVEIRA *et al.*, 2001; NI e LIU, 2012; NI, 2013)

Adicionalmente ao fato de que a maioria dos estudos não esteja publicada, há uma grande lacuna no entendimento dos mecanismos que direcionam a interação entre os minerais e os reagentes em diversos aspectos (GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015), e isso motivou o desenvolvimento do presente trabalho.

## 6.2 Revisão bibliográfica

### 6.2.1 Circuitos de flotação de pirocloro

A flotação de minerais do grupo dos óxidos é dependente, do tipo, da natureza e da complexidade do minério e de sua ganga, bem como da flotabilidade individual dos minerais (GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015). Assim, para o pirocloro, o circuito de flotação também pode ser variado.

Em minérios onde a presença de carbonatos é elevada, principalmente calcita e dolomita, o consumo de ácido para manutenção do pH da polpa mineral para flotação de pirocloro é elevado. A flotação de pirocloro com aminas é realizada em pH baixo, iniciando a etapa *rougher* em pH 5-6 e terminando o processo na etapa *cleaner* com pH da ordem de 2-3 (DUFRESNE e GOYETTE, 2001). Por outro lado, a flotação de carbonatos ocorre na faixa de pH entre 8-9 empregando-se silicato de sódio e amido gelatinizado como depressores do pirocloro. Nesse circuito de flotação prévia de carbonatos, antes de seguir para a flotação direta de pirocloro, o rejeito pode passar por um circuito de flotação de silicatos com eteramina (GUIMARÃES e WEISS, 2001).

Outro circuito típico de flotação de minérios de nióbio consiste na flotação direta, empregada para depósitos em que as fases de carbonato se encontram em minoria em função do intemperismo do depósito que conduz à lixiviação natural dos carbonatos (GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015). Os reagentes empregados são semelhantes ao circuito anterior utilizando aminas como coletores em pH's ácidos. Entretanto, aplica-se como controlador de pH e ativadores os ácido fluorsilícico, ácido oxálico, ácido fluorídrico, ou ácido clorídrico (FAUCHER, 1964; PARAÍSO FILHO e FUCCIO JUNIOR, 1981).

Estudos de flotação direta de pirocloro utilizando coletores diversos foram realizados por Espinosa-Gomez, Finch e Laplante (1987), Ni *et al.* (2012), Ni e Liu (2012), Ni (2013) e Ni e Liu (2013a; 2013b). Entretanto, nenhum deles utilizando coletores aniônicos passou a ser aplicado industrialmente ou foram aplicados para minérios, apenas em minerais puros, por motivos de custo (dosagens elevadas) ou menor seletividade (GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015).

## 6.2.2 Coletores de flotação de pirocloro

Os tipos e reagentes utilizados para concentração do pirocloro dependem do circuito empregado para concentração. Desconsiderando as etapas prévias de concentração física, o Quadro 6.1 indica os coletores e demais reagentes aplicados à flotação industrial de pirocloro.

Quadro 6.1 – Reagentes aplicados na flotação de pirocloro em operações industriais.

Minas		Araxá (MG) <sup>1</sup>	Catalão (GO) <sup>2</sup>	Niobec (Canadá) <sup>3</sup>	Oka (Canadá) <sup>4,*</sup>
Coletor	Reagente	Acetadiamin T50	Amina	Amina F2642	Amina Duomac T ou Aeromina 3037
	Dosagem (g/t)	120	-	530	230
Ativador	Reagente	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	-	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	HF
	Dosagem (g/t)	2000		1570	-
Modificador de pH	Reagente	HCl	-	Ácido Oxálico	HF
	Dosagem (g/t)	Necessária	-	2500	-
Depressor de silicatos	Reagente	Canasol 1650 ou M C533	-	Poliacrilamida DK813 Silicato de sódio	HF
	Dosagem (g/t)	330	-	65 e 60	-
pH	Rougher	3,5	4	6	7
	Cleaner	2,5	2	2,5	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)		55-60	50	58	50

<sup>1</sup>(ISSA FILHO, RIFFEL e SOUSA, 2001); <sup>2</sup>(PINKUSS e GUIMARÃES, 1981); <sup>3</sup>(ESPINOSA-GOMEZ, FINCH e LAPLANTE, 1987; DUFRESNE e GOYETTE, 2001; NI e LIU, 2013a); <sup>4</sup>(FAUCHER, 1964); \*Operação encerrada.

Os coletores aplicados são da função orgânica amina em faixa de pH ácido e, portanto, trata-se de uma flotação catiônica direta. Em meio ácido as aminas encontram-se protonadas,

carregadas com carga positiva, facilitando a interação com a superfície do pirocloro, carregada com carga negativa (ESPINOSA-GOMEZ, FINCH e LAPLANTE, 1987; NI e LIU, 2013a; GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015; LIU *et al.*, 2019). Embora apresente poucas informações disponíveis na literatura, vale ressaltar, conforme Quadro 4.1, a variabilidade na dosagem do agente coletor, entre 120 a 530g/t e, também dos demais agentes modificadores.

Embora as aplicações industriais para flotação de pirocloro tenham empregado apenas coletores da função orgânica das aminas em pH ácido, diversos estudos foram realizados na tentativa de avaliação de outros coletores (FAUCHER, 1964; SOMASUNDARAN; e NAGARAJ, 1984; ESPINOSA-GOMEZ, FINCH e LAPLANTE, 1987; RAO e FINCH, 1989; FUERSTENAU e PRADIP, 2005; CHELGANI *et al.*, 2012a, 2012b; NI *et al.*, 2012; CHELGANI, 2013; NI, 2013; NI e LIU, 2013a; LIU *et al.*, 2019). Dentre esses coletores avaliados estão os hidroxamatos, sulfossuccinatos, ácidos graxos, ácidos fosfônicos e as hidroxiquinolininas, cujos principais resultados são discutidos nos tópicos seguintes.

### 6.2.2.1 Aminas

As aminas são coletores catiônicos, ou seja, em solução adquirem carga positiva, dependendo do pH da solução. A carga adquirida pela estrutura do coletor é responsável pela sua interação eletrostática com a superfície do pirocloro (GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015). Em geral, as aminas são classificadas de acordo com o tamanho da sua cadeia carbônica e o número de radicais associados à função amina (grupo do nitrogênio).

A literatura indica como principal coletor para pirocloro as aminas graxas, ou seja, aminas com cadeias carbônicas contendo de 8-22 carbonos, ficando a estrutura exata do coletor protegida por segredos industriais (ESPINOSA-GOMEZ, FINCH e LAPLANTE, 1987; CHELGANI *et al.*, 2012b; NI *et al.*, 2012; GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015; 2021). Entretanto, alguns estudos avaliaram cadeias carbônicas curtas e aminas quaternárias (FERGUS e SULLIVAN, 1968). Esses estudos, mostraram ser possível recuperar 100% do pirocloro, contudo, houve também a recuperação considerável de ganga (quartzo e microclima) em várias dosagens e pH's aplicados.

O uso de Catechol (orto-di-hidroxibenzeno) associado ao uso de aminas como agente coletor de pirocloro apesar de promover a concentração de pirocloro de 0,7% para 23,3% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com recuperação de 56,8% não demonstrou viabilidade devido à elevada dosagem necessária (900g/t) (BUSHELL e JACKSON, 1961 *apud* GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015) Por outro lado, Biss e Nadeau (1982) *apud* Gibson, Kelebek e Aghamirian (2015) patentearam o uso de um acetato de amina semelhante ao produto comercial Hoechst F-2642 como coletor de pirocloro, que acabou ganhando aplicação industrial na planta da Niobec (Canadá).

Espinosa-Gomez, Finch e Laplante (1987) avaliaram a aplicação do reagente Hoechst F-2642 e de uma poliacrilamida para a flotação de pirocloro e de microclina em água potável e água de reuso. Os autores identificaram que a seletividade da amina se reduz na presença de cátions metálicos em solução (Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>) e, ainda, que a seletividade do pirocloro em relação a microclina ocorre somente em condições de pH baixo.

Para o minério canadense, Chelgani *et al.* (2012a; 2012b) demonstraram que a baixa recuperação de pirocloro utilizando acetato de diamina como coletor está associada ao conteúdo de Fe no pirocloro. Segundo eles, pode ocorrer uma oxidação do Fe na superfície do pirocloro que dificulta a interação do coletor com a partícula.

Gibson, Kelebek e Aghamiriam (2021) avaliaram a adsorção de Duomeen 16 em pirocloro, quartzo e microclina, utilizando diferentes agentes modificadores de pH (ácido clorídrico, ácido oxálico, e ácido fluorsilícico) buscando conhecer o mecanismo de adsorção da amina. Os autores verificaram que o agente modificador desempenha papel importante na flotabilidade do pirocloro: o ácido oxálico reduz a hidrofobicidade do pirocloro ao reagir com a superfície formando o oxalato de cálcio; em contrapartida, o ácido fluorsilícico reforça a hidrofobicidade do pirocloro e apesar de não ser caracterizado como agente ativador, desempenha papel semelhante. Os autores indicam ainda que a adsorção de amina em pirocloro é mais forte do que o reportado pela literatura para outras aminas e apresentam indícios de que a adsorção possa ser química.

Nos estudos de Gibson e colaboradores foi demonstrado também que a presença de 1000mg/L de Ca e a redução do pH afetam a flotabilidade de pirocloro e dos demais minerais. A presença de Ca em ácido fluorsilícico forma espécies menos solúveis e, conseqüentemente, reduzem o efeito deletério da presença de Ca quando comparado ao ácido clorídrico e sobretudo ao ácido oxálico (GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2021).

### 6.2.1.2 Hidroxamatos

Os hidroxamatos são reagentes quelantes derivados de uma amina. O mais simples deles é o ácido hidroxâmico cuja estrutura genérica é apresentada na Figura 6.1. Os reagentes quelantes são reagentes particularmente interessantes para aplicação como coletores de flotação de óxidos pela sua capacidade de formar um quelato com os metais aumentando assim a interação entre coletor e fase mineral (SOMASUNDARAN e NAGARAJ, 1984; ASSIS, MONTENEGRO e PERES, 1996).

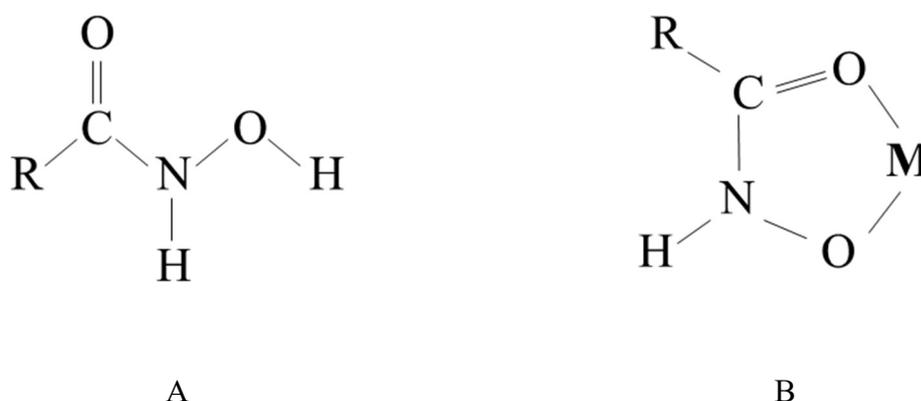


Figura 6.1 – Estrutura genérica do ácido hidroxâmico (A) e do quelato formado com metais (B). R – Cadeia carbônica, M – Metal.

O ácido hidroxâmico apresenta-se como reagente particularmente interessante devido à formação de ligações quelantes com Nb, Ti, V, Mn, Zr, Hf e Ta. Dentre eles, os quelatos formados entre o hidroxamato e  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  são muito muito fortes (PRADIP e FUERSTENAU, 1991).

Os hidroxamatos foram empregados em diversos estudos de flotação direta de pirocloro apresentando bons resultados (ESPINOSA-GOMEZ; FINCH e LAPLANTE, 1987; NI *et al.*, 2012; NI e LIU, 2012; NI, 2013, GIBSON *et al.*, 2015). Sua aplicação é particularmente interessante pois origina consigo benefícios como eliminação de etapas de deslamagem da polpa, simplificação do processamento mineral e a ausência de condições e

necessidade de equipamentos resistentes à corrosão (GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015).

Os estudos com hidroxamatos como coletores para pirocloro foram iniciados na antiga União Soviética nas décadas de 1960 e 1970. Nessa época uma série de trabalhos foi realizada com um coletor sintetizado pelos pesquisadores e conhecido como IM-50, um ácido hidroxâmico capaz de promover a recuperação de pirocloro em 79% e o enriquecimento de  $Nb_2O_5$  em nove vezes (GORLOVSKI *et al.*, 1966 *apud* GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015). Os autores demonstraram ainda que o pH de recuperação máxima estava na faixa de 6,5-7, o que é uma contribuição importante, evitando condições ácidas excessivas requeridas pela flotação catiônica com aminas (pH 6-2,5) (GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015).

Nos estudos conduzidos mais tarde por Espinosa-Gomez, Finch e Laplante (1987), os autores avaliaram a função coletora em pirocloro de dois compostos fenólicos: ácido benzohidroxâmico e o N-benzoil-N-fenil-hidroxilamina. Embora a função coletora dos compostos tenha sido eficiente, sobretudo para pirocloro, a dosagem necessária para flotação nos testes realizados (100-300kg/t – ácido benzohidroxâmico; 21kg/t - N-benzoil-N-fenil-hidroxilamina) tornava sua aplicação inviável. Além disso, embora a adsorção pareça ser uma adsorção específica (adsorção química) os mecanismos de adsorção ainda não foram bem estabelecidos.

Em estudos mais recentes, Ni *et al.* (2012) realizaram uma série de experimentos de microflotação e flotação direta em bancada empregando a associação de um ácido octil-hidroxâmico (Aero 6493) e hexametáfosfato de sódio como depressor de calcita. Os resultados indicaram uma recuperação metalúrgica de Nb na etapa *rougher* de 95% com recuperação mássica de 47%. Na etapa *cleaner*, a recuperação metalúrgica pode ser melhorada, no entanto, a recuperação mássica foi reduzida significativamente. Ademais, houve uma perda de seletividade, pois o concentrado apresentou ainda quantidade significativa de  $Fe_2O_3$ .

Ni *et al.* (2012) buscaram entender ainda a interação entre o coletor e as fases minerais e identificaram a formação de ligações químicas fortes e, conseqüentemente, a adsorção específica (química) do coletor no pirocloro, enquanto a interação entre o coletor e a calcita é puramente eletrostática. No entanto, a dosagem necessária para a flotação do pirocloro é da ordem de 2000g/t do Aero 6493, enquanto para o circuito de flotação catiônica a dosagem máxima de amina é de 530g/t (RAO *et al.*, 1988).

A adsorção de ácido octil-hidroxâmico em pirocloro e calcita foi investigada por Ni e Ni e Liu (2012). Os autores verificaram a divisão de um pico de energias de ligação por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X em N 1s de 400,3eV para 400,7eV e 398,5eV que, juntamente com os deslocamentos de 0,24 e 0,35eV nas energias de ligação de Nb 3d e Ca 2p, indicaram que a adsorção do ácido octil-hidroxâmico apresenta características de adsorção física e química. As relações entre as áreas abaixo dos picos da curva de N 1s é de 3,8 para 1 e a existência de dois platôs nas isotermas de adsorção permitiram com que os autores sugerissem que a relação entre adsorção química e física ocorre na relação 1:4, valor muito próximo ao apresentado na análise de XPS, e que na monocamada o ácido octil-hidroxâmico apresenta orientação vertical enquanto na camada superior a orientação é horizontal.

Liu *et al.* (2019) avaliaram a flotabilidade de pirocloro em diferentes faixas granulométricas e identificaram que o ácido octil-hidroxâmico apresenta melhor capacidade para flotar partículas finas (-38+20 $\mu$ m e -20 $\mu$ m) de pirocloro, comparado ao oleato de sódio, tanto em microflotação quanto em ensaios de bancada. Além disso, os autores verificaram que a adsorção do ácido octil-hidroxâmico no pirocloro ocorre através de adsorção química e apresenta maior afinidade que a adsorção do oleato de sódio, entretanto, maiores concentrações são necessárias para manter a estabilidade da espuma e permitir a flotação de partículas mais grosseiras.

### **6.2.1.3 Sulfosuccinatos, ácidos graxos, compostos fosfônicos e hidroxiquinolina**

Os sulfosuccinatos, cuja estrutura genérica é apresentada na Figura 6.2A, são derivados de carboxilatos e ácidos succínicos. Na indústria mineral é aplicado para a flotação de cassiterita e junto com ácido graxo é aplicado a flotação de monazita (BULATOVIC, 2007). Na flotação do pirocloro foram empregados nos estudos de Espinosa-Gomez, Finch e Laplante (1987) o sulfosuccinato CA540 associado a ácido tânico em água potável e água de reuso. O coletor mostrou-se efetivo para a concentração de pirocloro, entretanto, não tão seletivo quanto os hidroxamatos empregados no mesmo estudo.

Os sulfosuccinatos não foram empregados em outros estudos para flotação de pirocloro. Ademais apresentaram uma seletividade menor do que os hidroxamatos para a mesma ganga

(microclina, quartzo e biotita), e que se reduz drasticamente em água de reuso (ESPINOSA-GOMEZ, FINCH e LAPLANTE, 1987).

Os ácidos graxos (Figura 6.2B) são bastante empregados ou avaliados na flotação de minerais não sulfetados, como por exemplo, minérios de fosfatos, minério de lítio e até mesmo minério de ferro (SIS e CHANDER, 2003; COOK e GIBSON, 2023; QUAST, 2021). Bulatovic (2010) indicou ser possível obter boas recuperações de pirocloro em minérios pegmatíticos. A adsorção de oleato apresenta caráter físico e químico conforme reportado por Xu *et al.* (2014) para diáspora e kaolinita. Segundo os autores, a adsorção de oleato em espodumênio ocorre através de adsorção eletrostática dos íons dissociados (oleato-superfície), associações complexas de íon-molécula (íon-molécula-superfície) e através de adsorção química (oleato-sítios de alumínio).

Liu *et al.* (2019) investigaram a flotabilidade de pirocloro em diferentes faixas granulométricas utilizando oleato de sódio e compararam com os resultados de flotabilidade obtidos para ácido octil-hidroxâmico em ensaios de microflotação e de bancada. Os autores observaram flotabilidade do pirocloro acima de 90% em concentração de  $1,3 \times 10^{-4}$  mol/L, enquanto com hidroxamato patamares semelhantes apenas foram obtidos com  $2,5 \times 10^{-4}$  mol/L. Os autores identificaram também que a faixa ótima de pH para flotabilidade do pirocloro com oleato encontra-se entre 5 e 9, sendo alcançada uma recuperação no flotado superior a 80% e com máximo em pH 7 (95%).

O oleato de sódio apresentou melhores resultados para a fração mais grossa (-75+38 $\mu$ m) comparado ao hidroxamato que apresentou melhor resultado para a fração mais fina (-38+20 $\mu$ m e -20 $\mu$ m). Nos ensaios em bancada, essas constatações também foram evidenciadas, ficando a flotação de partículas +75 $\mu$ m maior para o uso de oleato (Liu *et al.*, 2019). Os autores também conseguiram observar, através de relações de flotabilidade e concentração de coletor na solução (mol/L) ou por área (mol/m<sup>2</sup>), que o oleato não apresenta especificidade em relação ao mineral, pois quanto maior a concentração de oleato em mol/m<sup>2</sup> maior foi a flotabilidade obtida independente da granulometria.

Embora não apresente especificidade em relação ao mineral, os autores atribuíram, através de FTIR, potencial zeta e XPS que a adsorção de oleato ocorre via ligação química entre o grupo carboxílico e sítios Ca. Na espectrometria no infravermelho foi evidenciada a divisão da banda 1560cm<sup>-1</sup> em 1574 e 1538cm<sup>-1</sup>, a adsorção ocorre em situação desfavorável eletrostaticamente pois o potencial zeta do pirocloro está negativo e o coletor também apresenta

carga negativa e após a adsorção o potencial zeta do pirocloro torna-se ainda mais negativo; e na análise por XPS evidenciou-se o deslocamento das energias de ligação para Ca 2p de 350,89 e 347,30eV para 350,52 e 346,92eV (Liu *et al.*, 2019).

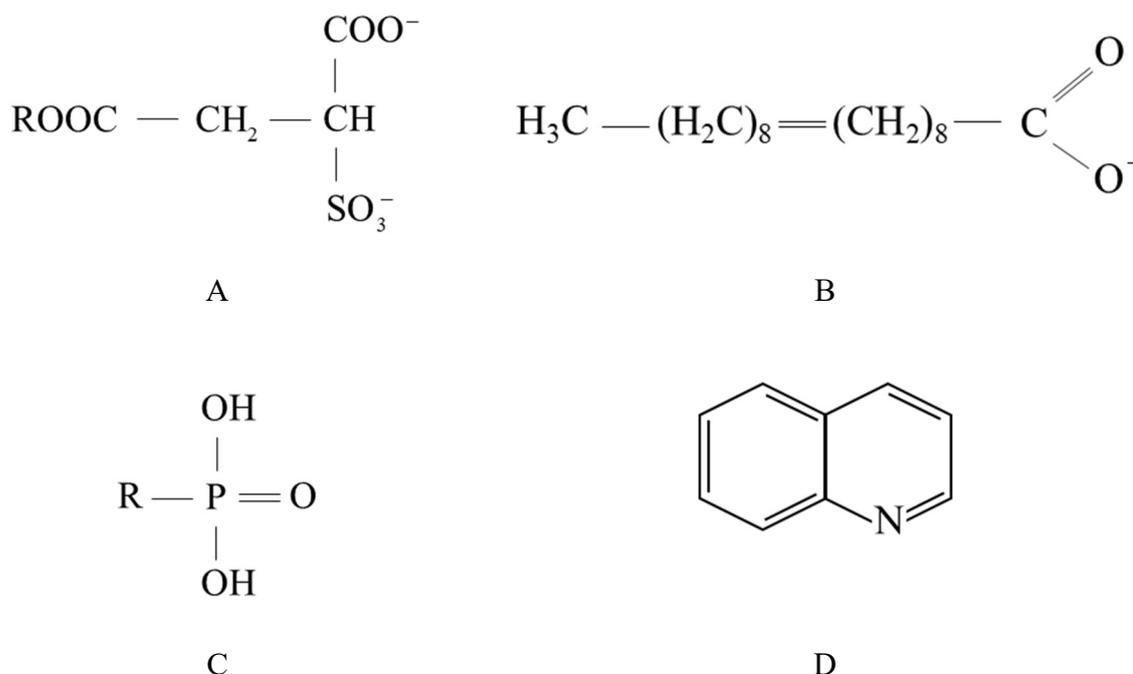


Figura 6.2 – Estruturas dos sulfosuccinatos (A), oleato (B), compostos fosfônicos (C) e quinolinas (D). R – cadeia carbônica.

Outra classe de coletores empregados em estudos de flotação de pirocloro são os ácidos fosfônicos (Figura 6.2C). Normalmente esses compostos são empregados associados aos sulfosuccinatos na flotação de cassiterita (BULATOVIC, 2010). Entretanto, Ni *et al.* (2012) em estudos de microflotação para pirocloro, calcita, microclina, biotita e quartzo com ácido difosfônico em duas condições de pH observou haver uma seletividade para flotação de pirocloro em pH 4, no entanto, em pH 7 ocorreu a flotação preferencial de calcita.

As quinolinas (Figura 6.2D), último grupo de coletores de pirocloro, foram avaliadas no final da década de 1950 quando ficou demonstrado ser possível associar a octil-hidroxiquinolina com óleo combustível para flotação de pirocloro (LAST e MARQUARDSON, 1959 *apud* GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015). Mais tarde, foi evidenciado que os efeitos da pentil-hidroxiquinolina são semelhantes ao da octil-hidroxiquinolina com a diferença esta

produz uma espuma menos estável e mais hidrofóbica e carregada em pirocloro do que aquela (WILSON, 1979 *apud* GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015). Por fim, em estudos da década passada, Bulatovic apresentou que a aplicação de quinolinas como agente coletor e a seletividade correspondente depende do tamanho da cadeia carbônica e da estrutura do reagente (BULATOVIC, 2010).

### **6.2.3 Coletores de flotação reversa de pirocloro**

A flotação reversa de pirocloro emprega principalmente os ácidos graxos como coletor da ganga principal, os carbonatos (GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015). Os ácidos graxos empregados nos sistemas de flotação são ácidos carboxílicos de cadeia longa, dentre os quais destacam-se o ácido esteárico, com 18 carbonos (saturado), e suas versões insaturadas, como o oleico e linoleico.

A utilização de ácido graxo para flotação reversa de pirocloro requer a depressão deste com silicato de sódio e amido e, ainda, o condicionamento em polpa densa (>50% de sólidos) para melhoria da seletividade do coletor (GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015). A depressão do pirocloro nessa etapa é de fundamental importância visto que o coletor pode ocasionar perdas de nióbio flotado junto com o concentrado carbonático.

Estudos mostram ainda que é possível realizar a dessorção do oleato da superfície do pirocloro utilizando sulfeto de sódio e hidróxido de sódio (POL'KIN *et al.*, 1967 *apud* GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015; ZAKHOROV *et al.*, 1967 *apud* GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015). Essas observações indicam ainda a possibilidade de aplicação de ácidos graxos como coletores de pirocloro em etapas posteriores a remoção da ganga carbonática.

## **6.3 Objetivo**

### **6.3.1 Objetivo geral**

O objetivo desta etapa do trabalho foi avaliar a flotabilidade de uma amostra de concentrado de pirocloro na presença e ausência de eletrólitos modificadores de potencial zeta, utilizando coletores aniônicos e o coletor catiônico aplicado na indústria.

### **6.3.2 Objetivo específicos**

Para atingir o objetivo geral deste capítulo, destacam-se os objetivos específicos abaixo:

- Avaliar a flotabilidade do pirocloro com coletor aplicado na indústria, na ausência e presença de eletrólitos comuns à água de reuso;
- Avaliar a flotabilidade do pirocloro em três classes diferentes de coletores aniônicos na presença e na ausência de eletrólitos comuns à água de reuso;
- Avaliar a alteração do potencial zeta do pirocloro na presença e ausência de eletrólitos comuns à água de reuso após a adsorção dos coletores;
- Avaliar e discutir os mecanismos de adsorção do coletor no pirocloro na presença e ausência dos eletrólitos.

## 6.4 Metodologia

### 6.4.1 Amostra e reagentes

Foram utilizadas nessa etapa as amostras de concentrado de pirocloro que passaram por purificação/desativação da superfície utilizando dessorção ácida (HCl 0,1mol/L, 70°C, 120min, concentração de sólidos de 20g/L e agitação mecânica de 300rpm) associada ao tratamento térmico (300°C, 120min e 5g/cadinho).

O preparo das soluções foi realizado com água destilada e os sais cloreto de potássio (Synth, pureza 98%), cloreto de cálcio di-hidratado (Neon, 99,0%), cloreto de magnésio hexa-hidratado (Synth, 99,0%), sulfato de cálcio di-hidratado (Vetec, 99,0%), sulfato de magnésio mono-hidratado (Fmaia, 98%).

Além dos sais utilizados para a preparação das soluções, foram também utilizados hidróxido de sódio micropérolas (Êxodo científica, 98,0%) e ácido clorídrico (Sigma-Aldrich, 37,0%), para o preparo de soluções de 1 e 10% para ajuste de pH.

Foram selecionados três coletores comerciais e um coletor puro para os ensaios de microflotação representando funções químicas diferentes: Acetadamin T50 (aminas), Aero 6493 (hidroxamatos), Aero 845 (sulfosuccinato) e Oleato de sódio – NaOL – (ácido graxo).

A Acetadamin T50, fornecido pela Quimi Kao S.A., é composta por acetado de alquiltrimetilenodiamina de sebo (25-100%), alquiltrimetilendodiamina (25-100%) e ácido acético (10-20%) (QUIMI KAO, 2023).

O Aero 6493, fornecido pela Solvay, é composto por alquil álcool (50-60%), ácido alquil-hidroxâmico (10-20%), ácido hidroxâmico (10-20%), ácido graxo monocarbocílico (<5%), ácido graxo (<5%), cloreto quaternário de amônia ( $\leq 1\%$ ), éster ( $\leq 1\%$ ) e metanol ( $\leq 0,5\%$ ) (SOLVAY, 2023a)

O Aero 845, também fornecido pela Solvay, é composto por sulfosuccinato (30-60%), etanol (1-5%), amina de sebo hidrogenada (0,1-1%), amina derivada de sebo (0,1-1%), sulfosuccinato de sebo de sódio (0,1-1%) e amina (0,1-1%) (SOLVAY, 2023b)

O Oleato de sódio, reagente comercial fornecido pela Dinâmica, apresenta pureza de 99%. (DINÂMICA, 2023).

#### 6.4.2 Preparo das soluções

A solução contendo os eletrólitos Ca e Mg foi preparada em concentrações de 200mg/L e 100mg/L, respectivamente, a partir dos sais cloreto de cálcio e cloreto de magnésio. Essa solução se tornou a solução base para a preparação de todas as demais soluções em que o eletrólito foi utilizado.

As soluções dos coletores selecionados foram preparadas pesando-se o reagente para que no momento do condicionamento a concentração no sistema atingisse as condições desejadas conforme Tabela VI.1.

Tabela VI.1 – Concentrações dos coletores em solução e no condicionamento para a microflotação em tubo de Hallimond modificado.

Coletor	Concentração em solução (mg/L)	Concentração no condicionamento (mg/L)
	100	50
	50	25
Acetadamin T50	25	12,5
Aero 845	12,5	6,25
	6,25	3,125
	400	200
	300	150
Aero 6493	200	100
NaOL	100	50
	50	25
	25	12,5

Pesou-se a massa do reagente para obter a solução com concentração indicada na coluna “Concentração em solução (mg/L)” para o preparo de 500mL da solução do coletor. Adicionou-se, em seguida, 500mL da solução contendo os eletrólitos ou de água destilada. O sistema foi colocado em agitação magnética para solubilização do coletor e ajuste do pH para 2,0; 3,1; 6,0 e 10,0.

O ajuste do pH das soluções e da água destilada para os ensaios de microflotação foi feito através da adição de soluções de ácido clorídrico (HCl 1%v/v e 10%v/v) e hidróxido de sódio (NaOH – 1%p/v e 10%p/v), preparadas em água destilada a partir dos reagentes de grau analítico (PA).

#### **6.4.3 Ensaios de microflotação**

Os ensaios de microflotação foram realizados no Laboratório de Água na Mineração (LAMIN/DEMIN/UFMG) em tubo de Hallimond modificado de 370mL, com um extensor de 20cm para minimizar os efeitos do arraste e placa sinterizada com porosidade 3 (Figura 6.3). Cada condição indicada para a microflotação foi realizada pelo menos em três ensaios.

A amostra de pirocloro foi adicionada à base do tubo de Hallimond, em seguida adicionou-se 20mL da solução contendo os eletrólitos Ca e Mg nas concentrações de 200 e 100mg/L, respectivamente, no pH desejado, ou apenas água destilada no pH desejado. Esse sistema foi condicionado para permitir a alteração do potencial zeta nas partículas. Em seguida, montou-se o extensor do tubo de Hallimond e adicionou-se o 20mL do coletor (com pH previamente ajustado) para atingir a concentração desejada no volume total durante o condicionamento (40mL) e condicionou-se o sistema por mais alguns minutos. Ao final do condicionamento com o coletor, o tubo de Hallimond foi completado com solução do eletrólito ou água destilado em pH desejado, o fluxo de nitrogênio foi liberado e foi realizada a coleta do material durante determinado período. Os parâmetros aplicados na microflotação são apresentados na Tabela VI.2.

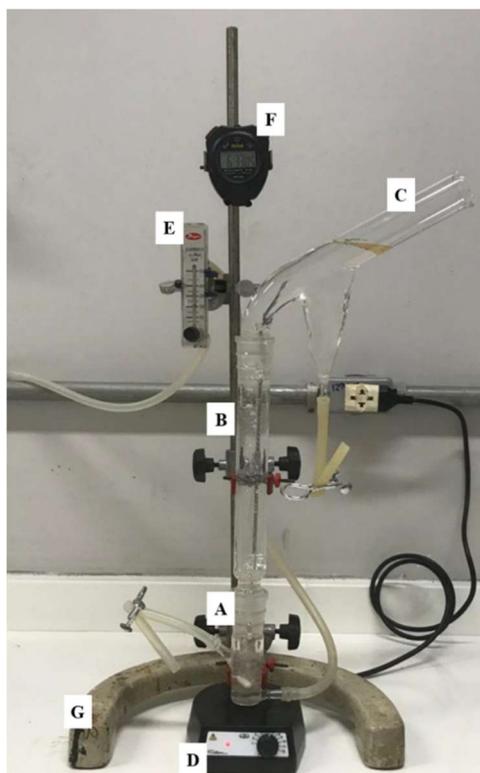


Figura 6.3 – Montagem do tubo de Hallimond. (A) Base do Tubo de Hallimond com porosidade 3; (B) Extensor de 20cm; (C) Coletor do Tubo de Hallimond; (D) Agitador magnético (Fisatom, 751); (E) Rotâmetro (Dwyer, 0-50mL/min); (F) Cronômetro (unilab); (G) Base para montagem.

Tabela VI.2 – Condições experimentais dos ensaios de microflotação de pirocloro

Parâmetro	Coletor	
	Acetadiamin T50 e Aero 845	Aero 6493 NaOL
Concentração no condicionamento (mg/L)	3,125 - 50	12,5 - 200
Dosagem (g/t)	62,5 - 1000	250 - 4000
pH	2,0; 3,1; 6,0;	10,0
Vazão de N <sub>2</sub> (mL/min)	20	
Tempo de condicionamento com eletrólito ou água destilada (min)	3	
Tempo de condicionamento com coletor (min)	3	
Tempo de coleta (min)	1	

Ao final de cada ensaios, os sólidos foram coletados, filtrados, lavados com água destilada e colocados na estufa a 60°C por 24h, para posterior pesagem e avaliação da massa recuperada no flotado.

Ensaio para a determinação do arraste foram realizados nas mesmas condições apresentadas na Tabela VI.2. Nesses ensaios, os condicionamentos foram realizados com água destilada em pH natural (7.2) do sistema pirocloro-água.

#### 6.4.4 Ensaio de avaliação da adsorção dos coletores

Para cada um dos coletores selecionados foram realizados ensaios de adsorção na presença e na ausência de eletrólito para avaliar a adsorção dos coletores através da concentração de metais por Espectrometria de Absorção Atômica – EAA – (GBC Avanta), Análise de Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total – COT/NT – (Shimadzu TOC-L) no Laboratório de Água na Mineração (LAMIN/DEMIN/UFMG), grupos superficiais por Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR – (Brucker Alfa) no Laboratório de Fenômenos de Interface (LFI/DEMIN/UFMG) e Potencial Zeta (Zetameter 4.0) no Laboratório de Flotação (DEMIN/UFOP).

Os ensaios de adsorção foram realizados simulando o condicionamento para a microflotação, porém, utilizando uma massa de pirocloro menor para que houvesse maior disponibilidade de reagente para a adsorção na superfície. As condições para os ensaios de adsorção são apresentadas na Tabela VI.3.

Tabela VI.3 – Condições de realização dos ensaios de adsorção na presença e ausência de eletrólitos.

Parâmetro	Coletor			
	Acetadamin T50	Aero 6493	Aero 845	NaOL
Concentração no condicionamento (mg/L)	25mg/L	100mg/L	12,5mg/L	100mg/L
pH	2,0 e 10,0	3,1 e 10,0	3,1 e 10,0	2,0 e 10,0

Para os ensaios de adsorção adicionou-se 0,2g de amostra de pirocloro pulverizada em gral de ágata a um béquer de 50mL, em seguida adicionou-se 20mL da solução contendo o eletrólito ou água destilada, condicionou-se por 3 minutos em agitação magnética. Posteriormente, adicionou-se 20mL do coletor e condicionou-se por mais 3 minutos em agitação magnética. Em seguida, a suspensão permaneceu em agitação por mais 1 minuto, simulando o tempo de coleta. Após esse período as suspensões foram filtradas à vácuo em membrana de PVDF 0,45 $\mu$ m e o sólido secos em temperatura ambiente (25°C) em dessecador.

O filtrado foi submetido a análise de Ca e Mg por espectrometria de absorção atômica em GBC Avanta, utilizando lâmpada de cátodo oco de Ca (Analítica, referência A809), corrente 3,0mA, comprimento de onda 422,7nm, em chama de óxido nitroso-acetileno; e lâmpada de cátodo oco de Mg (GBC XplorAA, referência 41-0131-04), corrente 3,0mA, comprimento de onda 202,6nm, chama de ar-acetileno com corretor de *background*.

O filtrado foi submetido também a análise de carbono orgânico e nitrogênio totais em Shimadzu TOC-L com módulo analisador de nitrogênio total TMN-L com curvas de COT de 200-1,563mg/L (biftalato de potássio), CI de 10-0,3130mg/L (bicarbonato de sódio) e NT de 5-0,01953mg/L (nitrato de sódio) utilizando biftalato de potássio, bicarbonato de sódio e nitrato de sódio como padrões das curvas.

O sólido, após seco, foi submetido a análise FTIR em espectrofotômetro de infravermelho (Bruker, Alfa), utilizando 128 *scans* e resolução de número de onda de 4 $\text{cm}^{-1}$  e leitura na faixa de 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ .

As curvas de potencial zeta foram realizadas em ZetaMeter 4.0, com imagem direta por vídeo, através da técnica de eletroforese. Foram realizadas de 3-5 preparações de medidas para cada ponto das curvas de potencial zeta e cada um dos pontos representa uma média de pelo menos 10 medidas de uma mesma preparação.

A amostra de concentrado de pirocloro -212+53 $\mu$ m, previamente purificada/desativada, foi preparada em gral de ágata para produzir partículas inferiores a 10 $\mu$ m. Posteriormente, foi preparada uma suspensão contendo 0,05% de sólidos em uma proveta de 1000mL. Adicionou-se o sólido e, em seguida, a solução contendo o eletrólito (200mg/L Ca + 100mg/L Mg ou 0,001mol/L K). Após a adição da solução tampou-se a proveta com plástico filme e agitou-se por inversão por 10 vezes. Em seguida, deixou-se a suspensão em repouso por 20 minutos para sedimentação das partículas superiores a 10 $\mu$ m por uma distância de 20cm (Item 5.4.2, p. 85).

Após o prazo indicado para a sedimentação, foram coletadas 12 alíquotas com uma seringa de 25mL. As condições de avaliação do potencial zeta são apresentados na Tabela VI.4.

Tabela VI.4 – Condições aplicadas para avaliação do potencial zeta de pirocloro após a adsorção do coletor na presença de eletrólitos Ca (200mg/L) + Mg (100mg/L) e K (0,001mol/L)

Parâmetro	Coletor			
	Acetadamin T50	Aero 6493	Aero 845	NaOL
Concentração no condicionamento (mg/L)	25mg/L	100mg/L	12,5mg/L	100mg/L
pH	2,0; 3,1; 6,0; 10,0			

Para determinação do potencial zeta, simulou-se o processo de condicionamento do pirocloro para a microflotação. Ajustou-se o pH da alíquota de 25mL da suspensão com soluções de NaOH (1 e 10%p/v) e HCl (1 e 10%v/v) para o pH desejado, condicionou-se por 3 minutos e adicionou-se a solução contendo o coletor, preparada com os eletrólitos (200mg/L Ca + 100mg/L Mg ou 0,001mol/L K) em pH previamente ajustado, condicionou-se por mais 3 minutos monitorando o pH. Após esse prazo, condicionou-se o sistema por mais 1 minuto simulando o tempo de coleta na microflotação. Em seguida, a suspensão foi transferida para a célula eletroforética e realizou-se a medição do potencial zeta das partículas.

## 6.5 Resultados e discussão

Na flotação industrial de minério de nióbio aplica-se a flotação catiônica direta de pirocloro, principal fase portadora de nióbio nos minérios desse metal. Entretanto, há relatos de perda significativa de finos contendo nióbio e, também, da necessidade de etapas prévias para a flotação da ganga. Dessa maneira, a seguir são apresentados os resultados obtidos para a flotabilidade de pirocloro na presença e ausência de eletrólitos para os coletores Acetadamin T50, Aero 6493, Aero 845 e Oleato de sódio (NaOL).

A Figura 6.4 mostra os resultados de potencial zeta de pirocloro apresentados no Capítulo 5 e que serão utilizados na discussão deste Capítulo. Observa-se que a presença dos

eletrólitos Ca (200mg/L) e Mg (100mg/L) modificam o potencial zeta do pirocloro reduzindo o seu módulo na faixa de pH de 2-8 e promovendo a reversão de potencial entre os pH's 8 e 10. Os pH's selecionados para avaliação da flotabilidade (2,0; 3,1; 6,0 e 10,0) refletem regiões distintas entre as curvas de potencial zeta com eletrólito indiferente (KCl 0,001 mol/L) e na presença dos eletrólitos Ca e Mg.

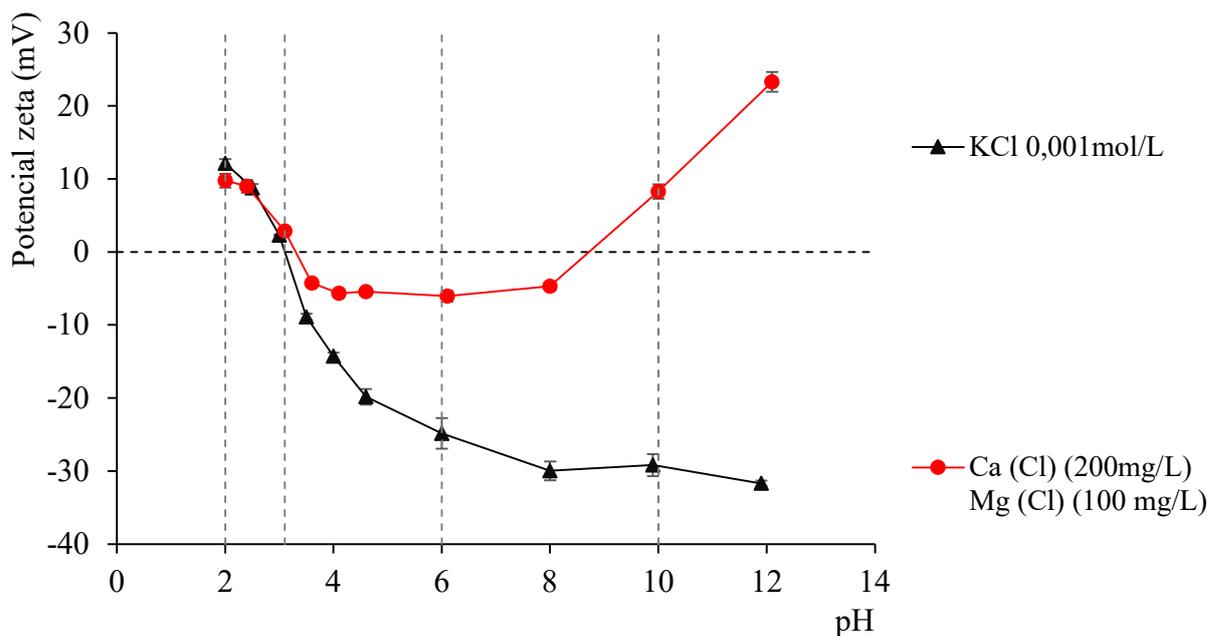


Figura 6.4 – Potencial zeta de pirocloro em eletrólito indiferente KCl 0,001mol/L e em eletrólitos comuns à água de reuso (Ca 200mg/L e Mg 100mg/L).

A Figura 6.5 apresenta a flotabilidade do pirocloro para o coletor Acetadamin T50 na presença e ausência de eletrólito para diferentes pH's.

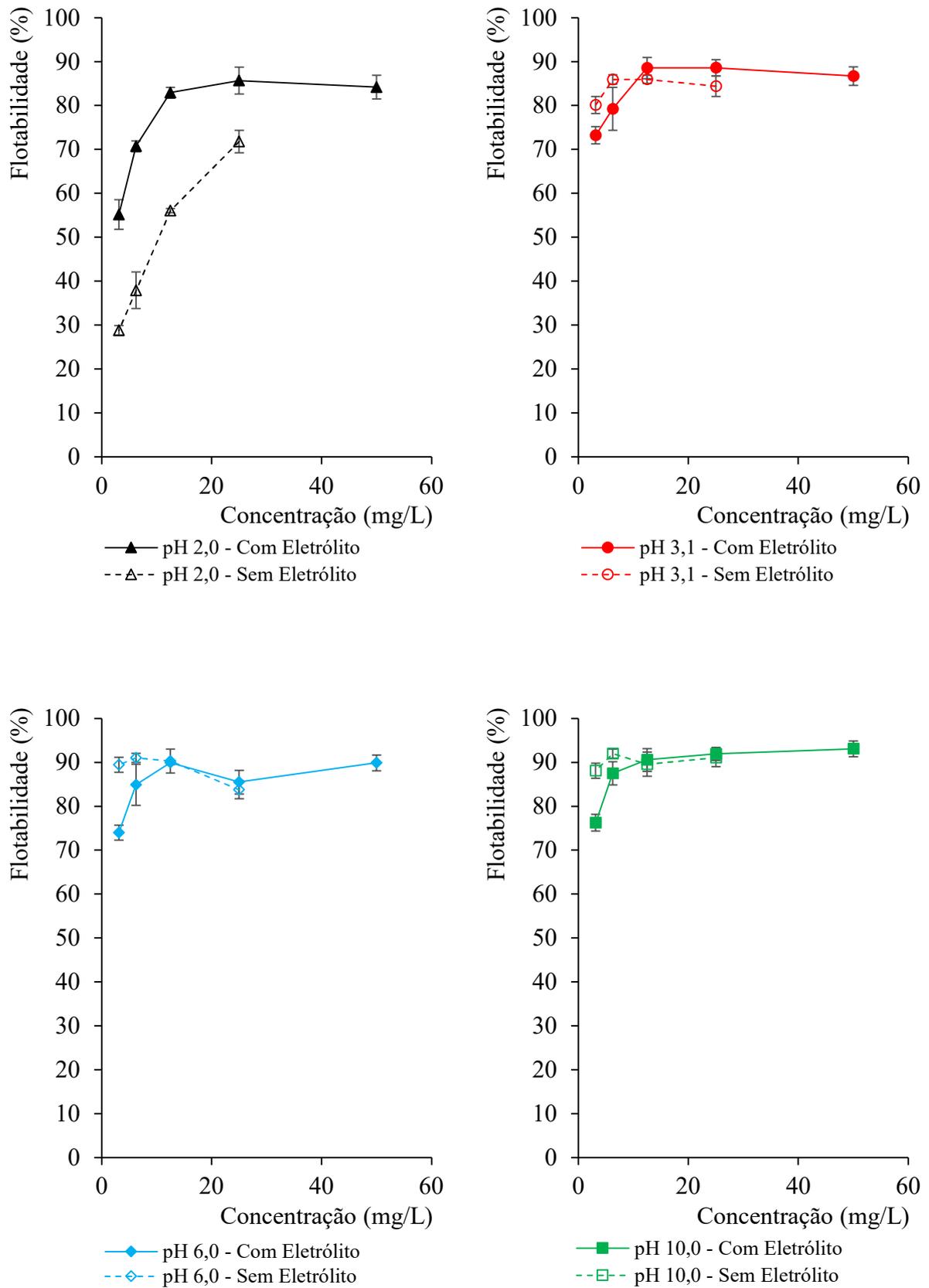


Figura 6.5 – Flotabilidade de pirocloro com coletor Acetadamin T-50 na presença e ausência de eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L de Mg).

Observa-se na figura que a flotabilidade atinge patamares da ordem de 90% na presença e na ausência do eletrólito para pH superior ou igual a 2,1. Em pH 2,0, no entanto, a flotabilidade de pirocloro reduz de patamares de 85%, na presença de eletrólito, para 70% na ausência de eletrólito para a concentração de Acetadamin T50 de 25mg/L. A literatura reporta a redução da flotabilidade de pirocloro de 100% para 71% em água destilada quando o pH é alterado de 4 para 2 utilizando ácido clorídrico, como redutor de pH e Duomeen 16 como coletor (GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2021). Os mesmos autores indicam também uma redução da flotabilidade quando o eletrólito (1000mg/L Ca) está presente, ficando com valores menores ainda 88% (pH 4) e 67% (pH 2) e atribui essa redução à adsorção dos íons Ca à superfície do pirocloro.

Nos pH's 3,1; 6,0 e 10,0 o patamar máximo de flotabilidade (90%) é atingido em concentrações mais baixas do coletor na ausência do eletrólito. A partir de determinada concentração do coletor, o comportamento do sistema passa a ser o mesmo na presença e na ausência de eletrólito. Isso indica que para concentrações mais baixas de coletor (<12,5mg/L), a presença do eletrólito é deletéria a flotabilidade do pirocloro. No entanto, em concentrações mais elevadas (>12,5mg/L) a presença do eletrólito em concentrações de 200mg/L Ca e 100mg/L de Mg não causa efeitos significativos no sistema.

As menores concentrações de amina em cada pH exibem uma flotabilidade crescente de um pH para o outro na presença e na ausência de eletrólito na solução. Isso pode estar relacionado à especiação da amina. A Acetadamin T50 é um coletor composto pela substância acetato de trimetilenodiamina de sebo com cadeias de 14 carbonos (<4%), 16 carbonos (23-28%) e 18 carbonos (60-68%) conforme ilustrado na Figura 6.6.

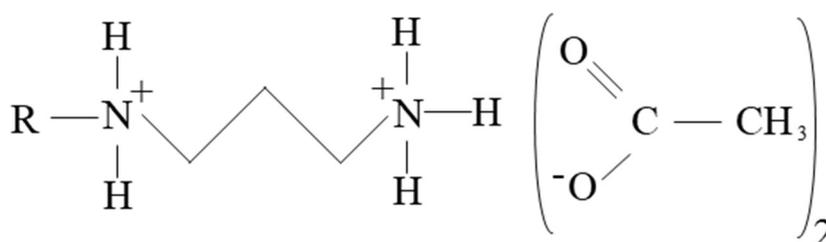


Figura 6.6 – Estrutura química da Acetadamin T50 (acetato de trimetilenodiamina de sebo).

Em função do pH da solução esse coletor pode apresentar o grupo amina na forma molecular ( $\text{NH}_2$ ) ou catiônica ( $\text{NH}_3^+$ ), bem como o acetato na sua forma molecular ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ou aniônica ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ). Em pH's mais baixos, a amina tende a ficar com sua forma catiônica e o acetato com sua forma molecular, o que dificultaria a adsorção da amina no pirocloro que também apresenta carga positiva na região de  $\text{pH} < 3,1$ . Entretanto, a presença do acetato em sua forma molecular, contribui para atrair as moléculas de amina para a superfície do pirocloro.

Ainda em condições ácidas de pH ( $\text{pH} < 3,1$ ) o potencial zeta do pirocloro apresenta-se positivo e, na presença do eletrólito, esse potencial zeta reduz em módulo, facilitando a aproximação das moléculas do coletor até a superfície da partícula. A partir de pH 3, a especiação do acetato começa a se modificar dando origem à espécie aniônica ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) que, ao ser atraída para a superfície do pirocloro com potencial zeta positivo atrai também a amina. Em pH 6,0 as partículas de pirocloro apresentam potencial zeta com carga negativa tanto na presença como na ausência de eletrólito e a atração eletrostática se dá de maneira semelhante nos dois casos.

Em pH 10,0, o potencial zeta de pirocloro é ligeiramente positivo na presença de eletrólitos, enquanto na ausência de eletrólito o potencial é negativo. Nessa situação, o conjunto Amina-Acetato-Pirocloro se comporta de maneira diferente na presença e ausência de eletrólito. Na ausência de eletrólito, há atração eletrostática da amina na sua estrutura catiônica ( $\text{NH}_3^+$ ) para a superfície do pirocloro com potencial zeta negativo, e repulsão eletrostática do acetato em sua estrutura aniônica ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ). Em contrapartida, na presença de eletrólito, o acetato em sua estrutura aniônica desempenha um papel importante na interação da amina com a superfície do pirocloro que apresenta potencial zeta positivo. A aproximação do acetato a superfície do pirocloro reduz o potencial zeta e, conseqüentemente, atrai a amina em sua estrutura catiônica para a superfície do pirocloro.

A Figura 6.7 mostra os resultados de flotabilidade de pirocloro para o coletor Aero 6493, um reagente comercial cujo principal componente com função coletora é um ácido hidroxâmico (20-40%). Os resultados mostram uma tendência bastante semelhante entre os diferentes pH's indicando que a presença do eletrólito é prejudicial a flotabilidade do pirocloro e se torna mais evidente em concentrações mais baixas do coletor.

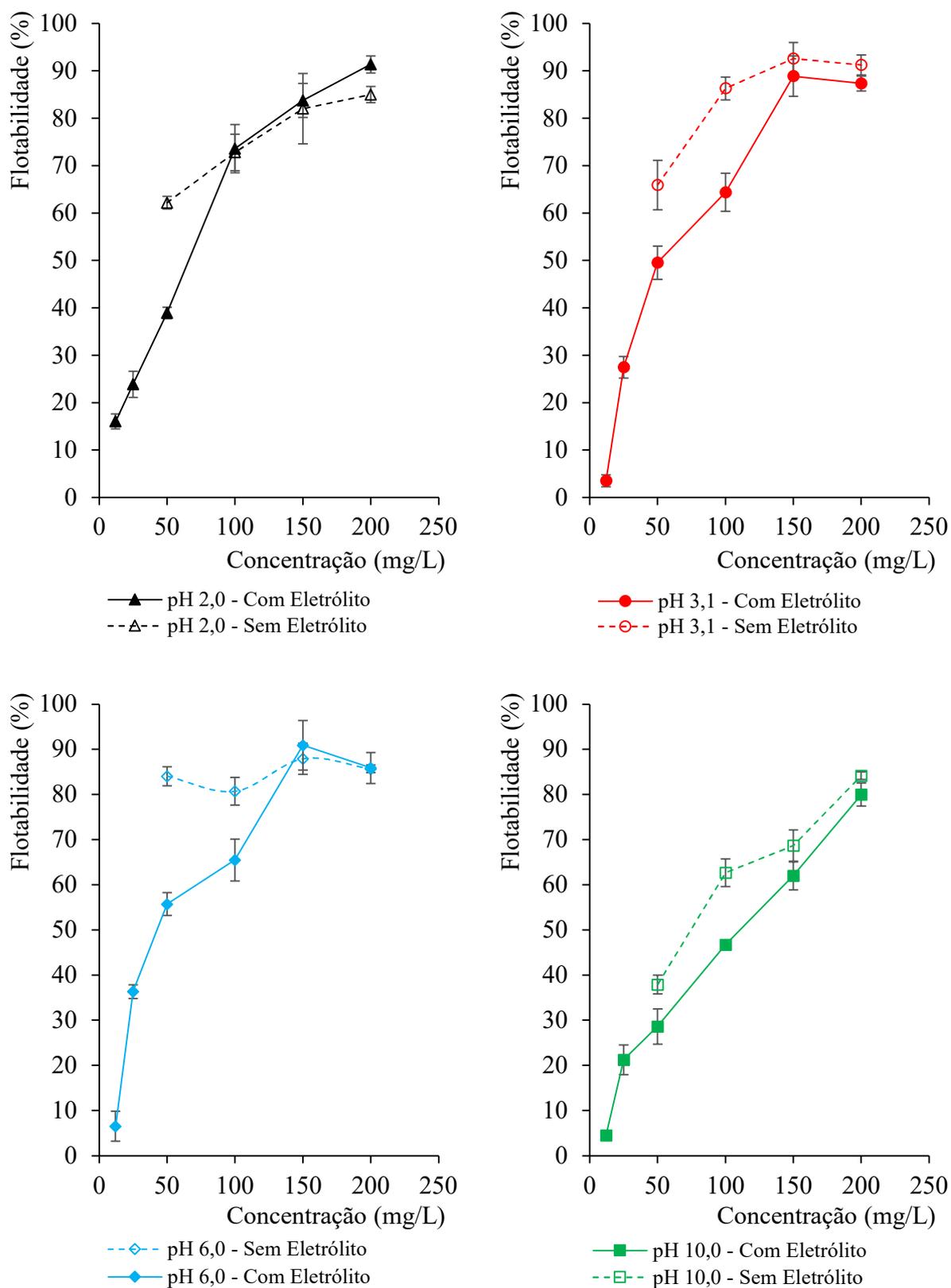


Figura 6.7 – Flotabilidade de pirocloro com coletor Aero 6493 Promoter na presença e ausência de eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L de Mg).

Observa-se que é possível atingir flotabilidade acima de 85% na presença e na ausência de eletrólito, no entanto, esses patamares são atingidos em concentrações mais elevadas comparadas às concentrações do coletor Acetadiam T50. Ni *et al.* (2012) reportam também a possibilidade de recuperação de pirocloro acima de 80% para concentrações de Aero 6493 superiores a 40mg/L em pH natural (pH = 7,5).

À medida que o pH aumenta de 2,0 para 6,0 a flotabilidade de pirocloro na ausência de eletrólito é elevada e atinge-se o patamar de 85% em concentrações progressivamente menores – 150mg/L (pH 2,0), 100mg/L (pH 3,1) e 50mg/L (pH 6,0). Na presença do eletrólito a mesma ocorrência não pode ser observada. Em pH 10,0 essa tendência não se mantém e a flotabilidade atinge 85% apenas quando a concentração do coletor é de 200mg/L na ausência de eletrólito.

É possível observar ainda que nos extremos (pH 2,0 e pH 10,0) o desempenho do coletor é prejudicado em relação aos pH's da faixa intermediária. Liu *et al.* (2019) também identificaram que o desempenho do ácido octil-hidroxiâmico utilizado por eles apresenta uma faixa de pH ótima de operação entre 4 e 10 na qual a flotabilidade do pirocloro se mantém entre 80 e 90%, com concentração de  $2,5 \times 10^{-4}$  mol/L ( $4 \text{ kg/t}_{\text{pirocloro}}$ ).

A redução da flotabilidade do pirocloro com Aero 6493 na presença de eletrólito pode ser atribuída a ocupação dos mesmos sítios de adsorção do eletrólito e do coletor. Como a suspensão é condicionada primeiro com o eletrólito, o coletor dispõe de menos sítios compatíveis para a adsorção e, conseqüentemente, leva a uma menor flotabilidade do pirocloro. Tal situação é corroborada pela flotabilidade do pirocloro em pH 6,0 na presença e ausência de eletrólito, principalmente para concentrações mais baixas do coletor. Na ausência de eletrólito o patamar de 85% de flotabilidade é atingido em concentrações de 50mg/L de Aero 6493. Por outro lado, na presença do eletrólito, a flotabilidade do pirocloro atinge 55% para 50mg/L de Aero 6493

A Figura 6.8 apresenta os resultados de flotabilidade para o pirocloro com o coletor Aero 845, reagente comercial composto majoritariamente por sulfosuccinato (30-60%). Os resultados indicam que não há flotabilidade do pirocloro para as condições de pH 6,0 e 10,0, independentemente da concentração do coletor. Em contrapartida, a flotabilidade de pirocloro atinge patamares acima de 85% para concentrações de Aero 845 de 6,25mg/L (pH 2,0) e 12,5mg/L (pH 3,1), na presença do eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L Mg).

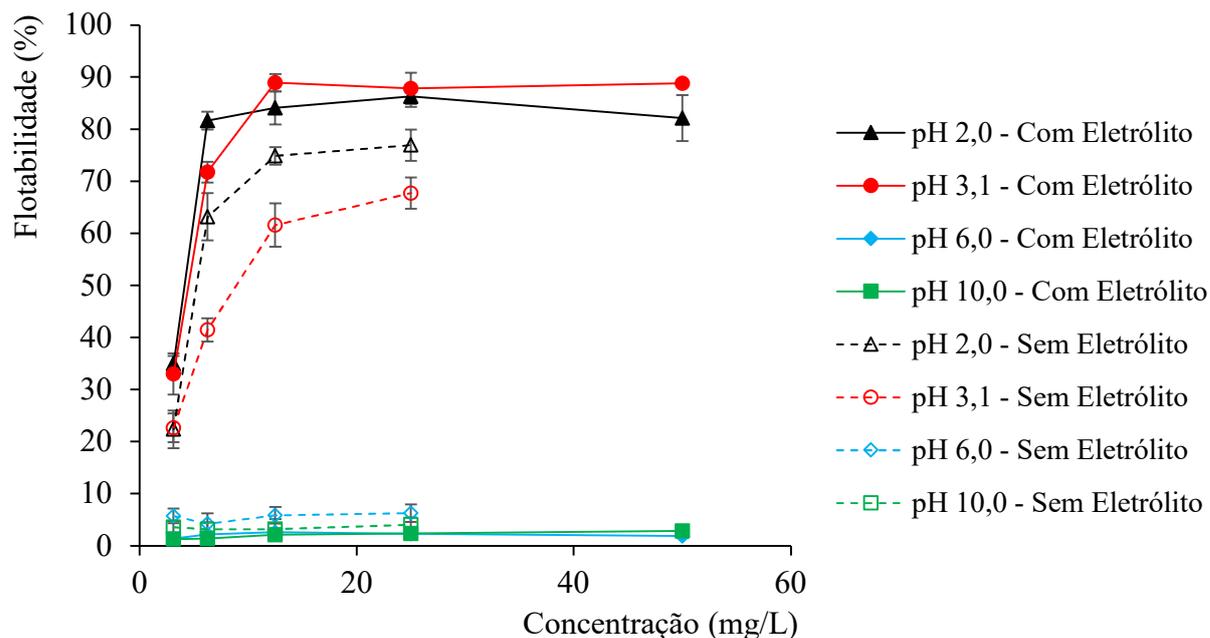


Figura 6.8 – Flotabilidade de pirocloro com coletor Aero 845 Promoter na presença e ausência de eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L de Mg).

A presença do eletrólito no meio contribui significativamente para o aumento da flotabilidade do pirocloro com esse coletor da classe dos sulfosuccinatos. Em pH 2,0 a flotabilidade do pirocloro atinge patamares de 62% para concentração do coletor de 12,5mg/L na ausência de eletrólito, enquanto, na presença de eletrólito, o patamar de flotabilidade de 85% é atingido em concentrações ainda menores (6,25mg/L). Em pH 3,1, a flotabilidade de pirocloro atinge patamares da ordem de 90% para concentração do coletor de 12,5mg/L na presença de eletrólito. No entanto, na ausência de eletrólito, para a faixa de concentração avaliada, a flotabilidade do pirocloro atinge valor máximo de 67% em concentração de coletor de 25mg/L.

Em pH's mais elevados, a flotabilidade do pirocloro com esse coletor é praticamente desprezível na presença e na ausência de eletrólito. Na ausência de eletrólito, a repulsão eletrostática pode estar influenciando a adsorção do coletor ao pirocloro uma vez que nessas condições de pH mais elevado (pH 6,0 e 10,0), há uma tendência de que o coletor se apresente na sua forma aniônica. Na presença do eletrólito, em pH mais elevado (6,0 e 10,0) pode estar ocorrendo a interação do coletor com o eletrólito, dificultando a interação com a superfície do pirocloro.

A flotabilidade do pirocloro aplicando como coletor o oleato de sódio é apresentado na Figura 6.9. Os resultados indicam ser possível atingir flotabilidades acima de 85% para condições específicas de pH (3,1 e 6,0) na presença e ausência de eletrólito. Entretanto, são necessárias concentrações de coletor mais elevadas – 200mg/L (pH 3,1) e 100mg/L (pH 6,0) – comparadas às concentrações de Acetadiamin T50 e Aero 845. Há também uma tendência de que na ausência de eletrólitos, a flotabilidade do pirocloro seja menor que na presença de eletrólito, ou ainda que sejam necessárias concentrações mais elevadas para se atingir os mesmos patamares.

Os resultados indicam também que há uma tendência semelhante ao comportamento da flotabilidade de pirocloro para condições ácidas em relação a presença e ausência de eletrólito. À medida que o pH vai se aproximando do neutro e progride para a faixa alcalina (pH 6,0 e 10,0) a presença do eletrólito passa a desempenhar papel importante na flotabilidade do pirocloro, sendo responsável por aumentar a diferença entre a flotabilidade na presença e na ausência do eletrólito.

Em condições mais ácidas de pH (2,0 e 3,1) é possível observar a formação de uma espécie de gota de óleo no preparo da solução do coletor na presença de eletrólito (Figura 6.10). Na ausência do eletrólito a solução do coletor se turva (Figura 6.10D e E). Essa observação está relacionada à conversão do oleato de sódio a ácido oleico em condições de maior acidez conforme descrito pela equação (6.1). Por outro lado, em pH alcalino (10,0) a solução do coletor contendo eletrólitos exibe a formação de um precipitado (Figura 6.10C) que não é observado na solução que não contém os eletrólitos (Figura 6.10F). A formação desse precipitado, oleato de cálcio  $[(C_{17}H_{33}COO)_2Ca$  ou  $CaOL]$ , é descrita na equação (6.2) e foi descrita por Araújo e Lima (2017) no sistema smithsonita-dolomita e por Qian *et al.* (2022) para o sistema fluorita-calcita.

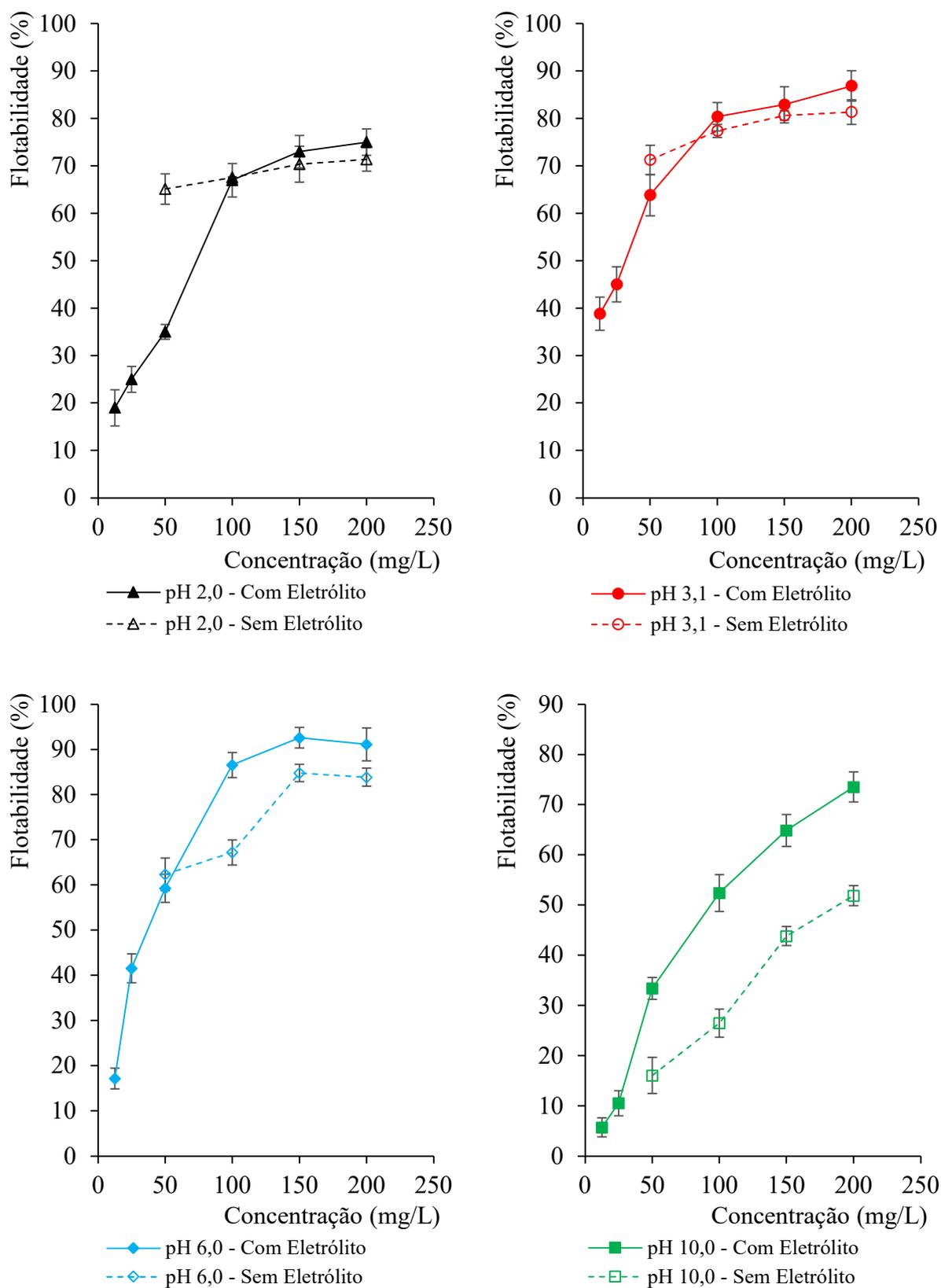


Figura 6.9 – Flotabilidade de pirocloro com coletor Oleato de sódio na presença e ausência de eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L de Mg).

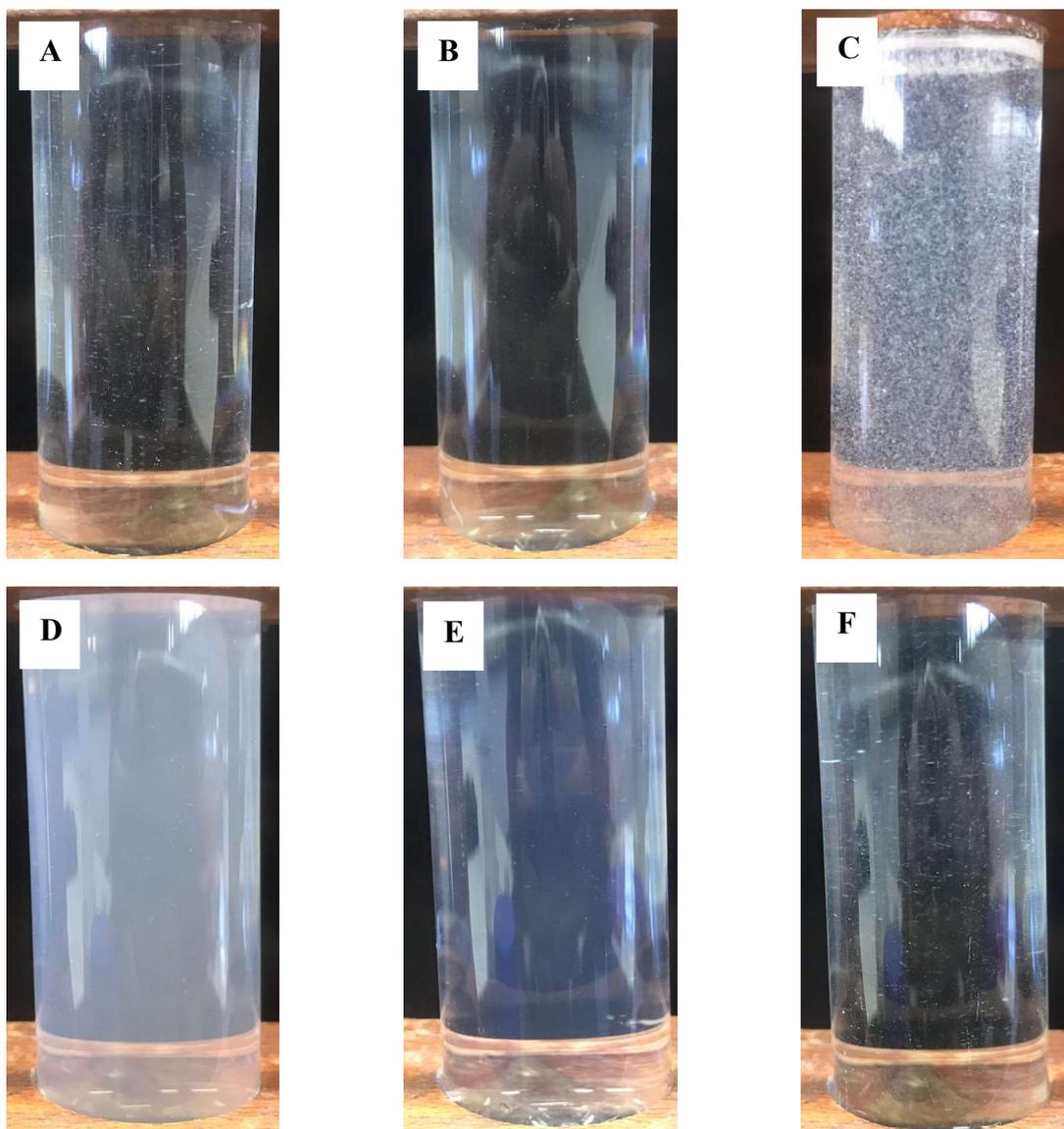
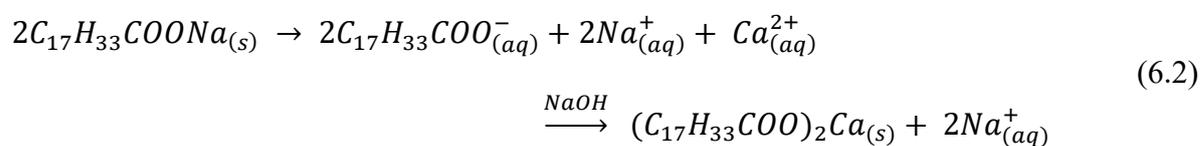
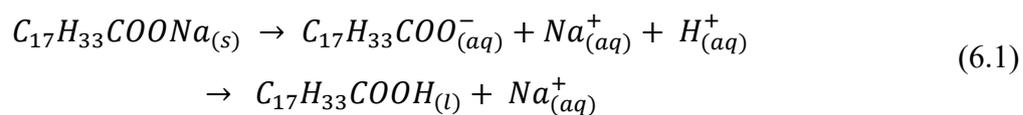


Figura 6.10 – Solução de oleato de sódio 100mg/L na presença de 200mg/L Ca e 100mg/L Mg (A) pH 2,0, (B) pH 3,1 e (C) pH 10,0 e na ausência de eletrólito em (D) pH 2,0, (E) pH 3,1 (F) pH 10,0



O comportamento semelhante da flotabilidade para pH's ácidos e sua redução de pH 3,1 para 2,0 está relacionado à disponibilidade de oleato/ácido oleico solúvel em água ou mesmo do contato dessa gota de óleo com as partículas para hidrofobizá-las. Em pH 6,0 a flotabilidade de pirocloro atinge as melhores condições obtendo-se flotabilidade acima de 85% para concentrações de 100mg/L de oleato de sódio.

Em pH 10,0 observa-se um deslocamento das curvas de flotabilidade do pirocloro para baixo. Entretanto, a curva de flotabilidade de pirocloro na presença dos eletrólitos se posiciona acima da curva de flotabilidade na ausência de eletrólito. Essas constatações podem ser interpretadas à luz do potencial zeta do pirocloro e da precipitação de oleato de cálcio. Na ausência de eletrólito, o potencial zeta em pH 10,0 apresenta-se com o valor -29,2mV (Figura 6.4) e a atração eletrostática entre o coletor e a superfície da partícula pode ser dificultada, visto que o coletor se apresenta na sua forma aniônica. Ainda assim, é possível observar a flotação de partículas de pirocloro em extensão menor que em outros pH's. Liu *et al.* (2019) também observaram a redução da flotabilidade de pirocloro em condições de pH mais extremas (pH<5 e pH>9) e indicaram que os pH's com melhor desempenho estão compreendidos entre 5 e 9.

Na presença do eletrólito em pH 10,0 ocorrem dois fenômenos que contribuem para observação do posicionamento dessa curva de flotabilidade. O primeiro deles diz respeito ao potencial zeta do pirocloro que naquelas condições que é de +8,3mV (Figura 6.4). Nessa condição ocorre uma atração inicialmente eletrostática entre o coletor e o pirocloro, diferentemente da repulsão que ocorre na ausência do eletrólito. Por outro lado, no preparo do coletor, ocorre a precipitação do oleato de cálcio conforme indicado na equação (6.2), que reduz a disponibilidade de oleato para realizar a função de coletor.

Dessa maneira, as curvas de flotabilidade em pH 10 deslocam-se para baixo em relação as demais e, em função da componente de atração eletrostática entre o pirocloro e o oleato na presença de eletrólito, a curva na presença do eletrólito se posiciona acima da curva de flotabilidade sem o eletrólito.

A Figura 6.11 mostra os resultados da análise de Ca e Mg por EAA antes e após a adsorção dos coletores. É possível observar que em todos os casos, há uma redução da concentração do cátion metálico em solução após o contato com o pirocloro. Em pH 2,0; 3,1 e 10,0 sem a presença dos coletores observa-se uma redução maior do cátion metálico, com destaque para o Mg em pH 10,0 em que a concentração decresce de 100 para 80mg/L. Essa redução mais expressiva no Mg ocorre devido a formação de hidróxido de magnésio (brucita),

predita pela simulação termodinâmica apresentada no Capítulo 5. O Ca, por sua vez, não exibe o mesmo comportamento que o Mg, mesmo em pH mais elevado. Essa diferença ocorre porque o pH de formação do hidróxido de cálcio (portlandita), nas condições aplicadas nesse estudo, é superior a 12 (Capítulo 5), maior do que as condições aplicadas à microflotação.

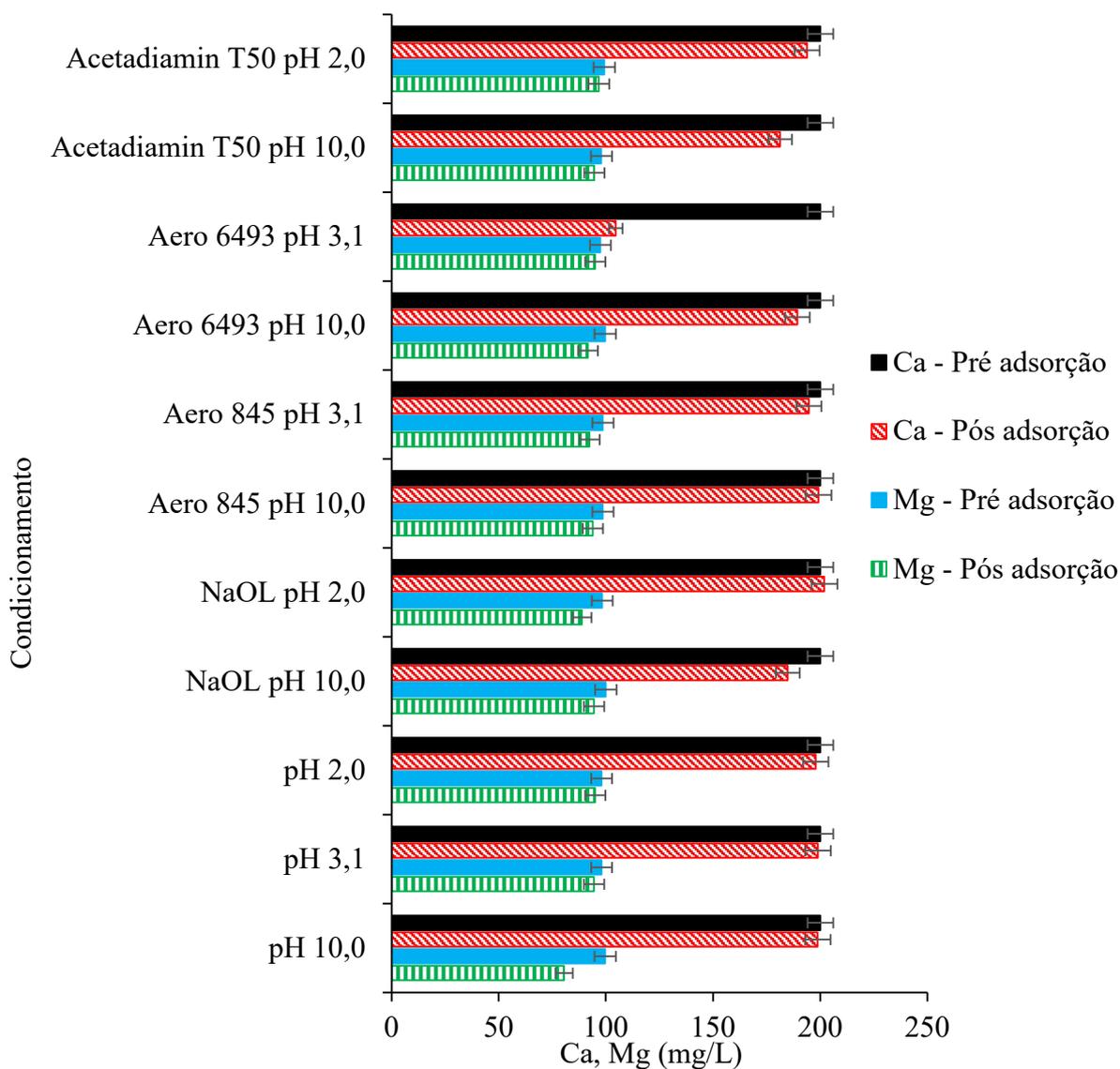


Figura 6.11 – Análise de Ca e Mg antes e após o contato de pirocloro com os coletores (Acetadiamin T50 – 25mg/L, Aero 6493 – 100mg/L, Aero 845 – 12,5mg/L, NaOL – 100mg/L) após o contato do pirocloro com o eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L Mg) em diferentes pH's.

Na presença dos coletores, ocorre também a redução da concentração do cátion metálico com comportamento semelhante àquele em que o coletor não está presente. Tal situação corrobora a hipótese de que a redução da concentração se deve a interação do cátion metálico com o pirocloro e à precipitação da brucita em pH mais elevado. Duas situações de condicionamento destacam-se das demais: Aero 6493 pH 3,1 e NaOL pH 10,0. No primeiro caso, Aero 6493 pH 3,1, há uma redução de 200 para 97mg/L de Ca que pode estar associada a formação de hidroxamato de cálcio. Estudos realizados por Zhang, Honaker e Groppo (2017) para flotação de monazita a partir de ácido octilhidroxâmico na presença de íons Ca indicaram a possibilidade de formação de octilhidroxamato de cálcio na superfície e na solução para concentrações de Ca da ordem de 0,005 mol/L (200 mg/L) e ácido octilhidroxâmico 0,003 mol/L (477mg/L).

A segunda situação de destaque ocorre para o NaOL pH 10,0 em que se observa a redução da concentração de Ca de 200 para 184mg/L. Essa redução corrobora a hipótese e a evidência de precipitação de oleato de (CaOL) conforme representado pela equação (6.2) e Figura 6.10. A redução não se apresenta em maior escala devido a metodologia de preparação da solução. Nesse caso, o coletor é preparado com água contendo o eletrólito e parte do oleato de cálcio precipita antes mesmo do contato com a suspensão contendo o pirocloro. Qian *et al.* (2022) também observaram a formação de oleato de cálcio na flotação de fluorita/calcita, entretanto, indicaram que o aumento da concentração de NaOL pode mitigar o efeito negativo da presença dos íons Ca para o sistema fluorita-calcita com NaOL-ácido tânico.

As Figuras 6.12 a 6.15 mostram os resultados da análise de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) para as amostras filtradas antes e após a adsorção do coletor na presença e ausência do eletrólito. Os resultados indicam que houve adsorção de todos os coletores na superfície do mineral, independente da condição de pH, dadas as reduções de concentração após o contato do coletor com o pirocloro. Tal situação corrobora a flotabilidade observada para todos os coletores, independente do pH, com exceção do reagente Aero 845 em pH 10,0 (e pH 6,0) em que não houve flotação do pirocloro.

A concentração residual de COT e N para o coletor Acetadamin T50 são apresentadas na Figura 6.12. A adsorção do coletor Acetadamin T50 pode ser melhor observada pela redução da concentração de NT, pois a função orgânica do grupo coletora desse reagente é uma amina (Figura 6.6, p. 142). No entanto essa avaliação deve ser acompanhada também de uma redução

da concentração de COT, visto que além da cadeia carbônica da amina a concentração de COT também exibirá a concentração residual de acetato.

Os resultados de NT e COT não diferem significativamente na presença e ausência do eletrólito. Entretanto, as concentrações residuais desses parâmetros são diferentes em função do pH. Em pH ácido, a concentração de NT reduz de 0,50 para 0,33mg/L na presença e ausência do eletrólito. Em pH alcalino, essa redução é mais expressiva, indo de 0,37 para 0,05mg/L (sem eletrólito) e 0,02mg/L (com eletrólito). A concentração de COT também reduz de maneira semelhante, indo de 19mg/L para 14mg/L em pH 2,0 na presença e ausência de eletrólito, e de 12,7mg/L para 4,3 mg/L (sem eletrólito) e 1,5mg/L (com eletrólito), em pH 10,0.

Esses resultados corroboram as observações de flotabilidade encontradas para pirocloro com o coletor Acetadamin T50. Como não há variabilidade nas concentrações residuais após o contato com o pirocloro, as flotabilidades observadas em pH 10,0 são semelhantes para essa concentração. Situação oposta à observada em pH 2,0.

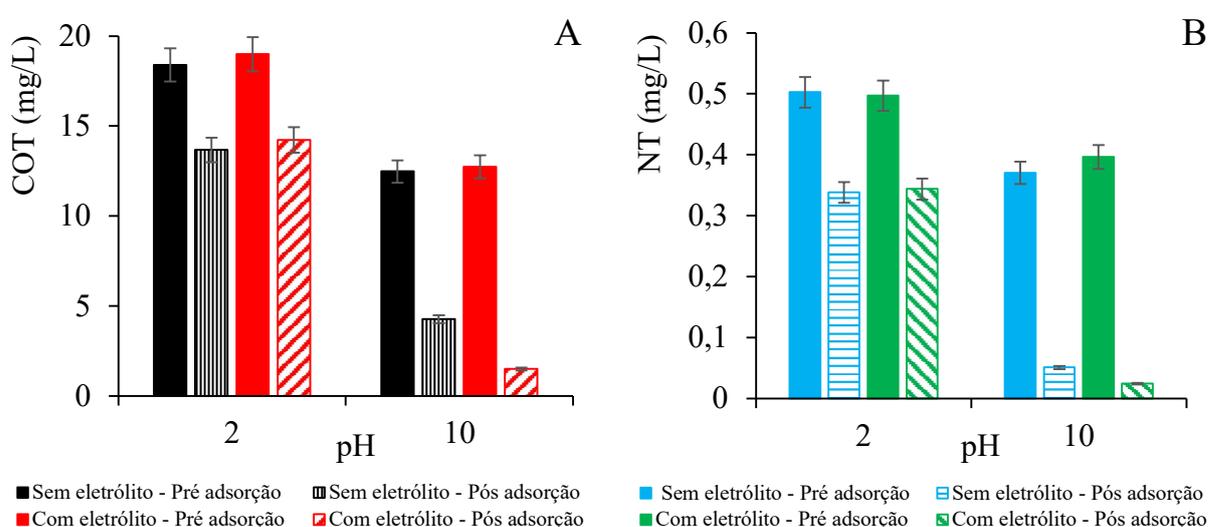


Figura 6.12 - Análise de (A) carbono orgânico total (COT) e (B) nitrogênio total (NT) antes e após a adsorção de Acetadamin T50 (25mg/L) em pirocloro para pH 2,0 e 10,0 sem e com eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L Mg).

O coletor Aero 6493, cuja principal função coletora é um hidroxamato (até 40%), apresenta concentrações de COT e NT semelhantes para os diferentes pH's (Figura 6.13). As concentrações residuais na presença e ausência de eletrólito também são semelhantes entre si,

antes e após o contato com pirocloro. Isso pode indicar uma solubilidade limitada para o coletor e mesmo que não se observe uma diferença significativa na concentração residual de NT. Vale ressaltar que a concentração de COT é aproximadamente 40 vezes maior que a concentração de NT e nesse caso a redução da concentração de NT se torna muito pequena e é aproximadamente proporcional à redução da concentração de COT.

Soma-se também aos resultados de concentração de COT e NT a observação de que a solução contendo o Aero 6493, embora tenha sido preparada sob agitação vigorosa, apresenta ainda gotículas do coletor dispersas, sem a completa solubilização. Embora tenha ocorrido a redução da concentração de Ca (Figura 6.11, p. 151) indicando a possibilidade de formação de hidroxamato de cálcio e reduzido a flotabilidade de pirocloro na presença de eletrólito em pH 3,1 (Figura 6.7, p. 144) é provável que parte do coletor que ainda estava na forma de gotículas tenha se dissolvido no sistema para restabelecer o equilíbrio e manter as concentrações de COT e NT semelhantes na presença e ausência de eletrólito. A ficha de informação de segurança do produto indica que o coletor precisa ser disperso em água (SOLVAY, 2023a).

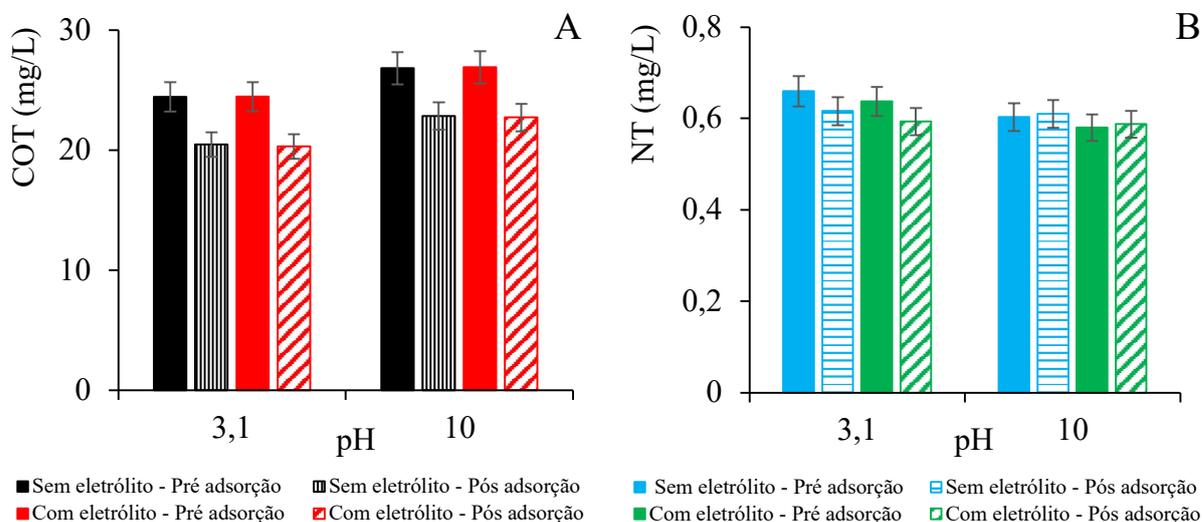


Figura 6.13 - Análise de (A) carbono orgânico total (COT) e (B) nitrogênio total (NT) antes e após a adsorção de Aero 6493 (100mg/L) em pirocloro para pH 3,1 e 10,0 sem e com eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L Mg).

A adsorção do coletor Aero 845, cuja principal função coletora é um sulfosuccinato (30-60%) pode ser melhor interpretada pela concentração de carbono orgânico total (Figura 6.14),

visto que a função orgânica componente principal do coletor não possui nitrogênio (Figura 6.2A, p. 130). Observa-se que a redução da concentração de COT é maior na presença do eletrólito tanto em pH 3,1 quanto em pH 10,0. Isso corrobora as observações de maior flotabilidade em pH 3,1 na presença do eletrólito (Figura 6.8, p. 146) e, também, na redução da concentração de Ca (Figura 6.11, p. 151) em pH 3,1 e 10,0 após a adsorção. A menor concentração inicial de COT na presença do eletrólito está relacionada a preparação do coletor em água contendo Ca e Mg. A diferença de concentração de COT entre os pH 3,1 e 10,0 pode estar relacionada à solubilidade do reagente. Em pH 10,0 foi possível observar a presença de um filme de reagente na superfície do líquido e a amostra para a análise é coletada no seio da solução.

Embora a função principal do coletor não contenha amina, o reagente comercial pode conter até 5% de aminas em sua composição (SOLVAY, 2023b). Por esse motivo, é possível observar uma concentração inicial de NT da ordem de 0,02mg/L. Após a adsorção, o conteúdo de NT aumenta e pode ser resultado da dessorção da amina residual contida na amostra de pirocloro após a desativação/purificação da superfície do pirocloro.

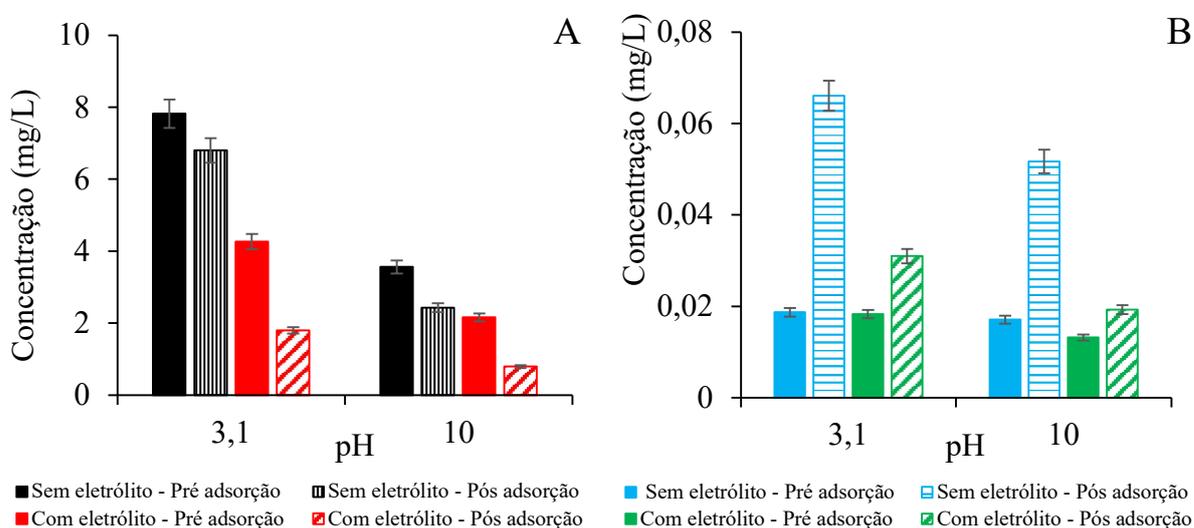


Figura 6.14 – Análise de (A) carbono orgânico total (COT) e (B) nitrogênio total (NT) antes e após a adsorção de Aero 845 (12,5mg/L) em pirocloro para pH 3,1 e 10,0 sem e com eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L Mg).

A adsorção do oleato de sódio no pirocloro pode ser avaliada exclusivamente pela concentração de COT (Figura 6.15), visto que a substância  $C_{17}H_{33}COONa$ , não apresenta nitrogênio em sua composição. A análise de COT do NaOL evidencia duas situações diferentes. Em pH 2,0, a concentração de COT é muito pequena, aproximadamente 10mg/L, na presença e ausência do eletrólito. Após a adsorção, a concentração de COT reduz para aproximadamente 5 mg/L. Em condição de acidez mais elevada, o oleato de sódio se converte em ácido oleico conforme apresentado na equação (6.1) e evidenciado pelas gotículas do ácido graxo na Figura 6.10 (p. 149). A forma de ácido oleico é pouco solúvel em água, e por isso se estabelece um equilíbrio semelhante na ausência e na presença do eletrólito.

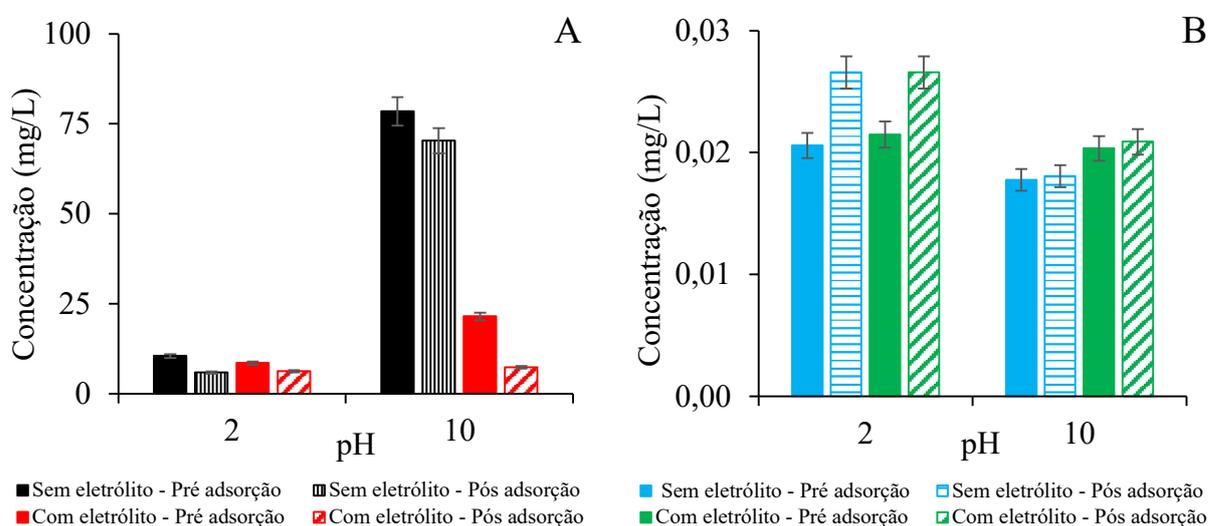


Figura 6.15 - Análise de carbono orgânico total (A) e nitrogênio total (B) antes e após a adsorção de NaOL (100mg/L) em pirocloro para pH 2,0 e 10,0 sem e com eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L Mg).

Em pH 10,0 as concentrações de COT indicam que o oleato apresenta-se na forma solúvel. Portanto, as concentrações de COT são mais elevadas (78 mg/L – sem eletrólito, 21 mg/L – com eletrólito) que àquelas observadas em pH 2,0. Entretanto, a presença do eletrólito faz com que a concentração de oleato seja, aproximadamente, 4 vezes menor que a concentração na ausência de eletrólito. Essa situação foi discutida anteriormente e indica a formação de oleato de cálcio conforme representado pela equação (6.2) e evidenciada pela Figura 6.10 (p. 149). Embora ocorram essas diferenças em pH 10,0, é possível observar ainda

que a concentração residual de COT é de 70 mg/L e 7 mg/L na ausência e presença de eletrólito, respectivamente. Observa-se com essa situação que a adsorção de oleato é maior na presença do eletrólito, com uma redução de 14 mg/L na concentração de COT e corrobora a observação da flotabilidade do pirocloro com oleato em condições de pH 10,0.

Na análise de NT foi observada a presença de nitrogênio antes e após o contato com o pirocloro. Entretanto, em uma escala 20 vezes inferior as dos demais coletores. As concentrações de NT antes do contato podem representar um ruído na análise pelo próprio equipamento, visto que são concentrações muito baixas (menores que 0,022mg/L). Por outro lado, as concentrações de NT aumentam após o contato com o pirocloro para 0,02658mg/L (pH 2,0) e para 0,01806 e 0,02089 mg/L (pH 10,0) na ausência e na presença de eletrólito, respectivamente.

A Figura 6.16 mostra os resultados de análise de NT antes e após o contato do concentrado de pirocloro com água destilada ou com eletrólito para diferentes pH's sem a presença do coletor. Observa-se que após o contato a concentração de nitrogênio aumenta para quaisquer condições como resultante da dessorção de Acetadamin T50 remanescente na superfície do pirocloro. Esses resultados corroboram as observações de incremento de NT após o contato dos coletores com o Aero 845 e NaOL, que apresentam pouca ou nenhuma presença de nitrogênio em sua composição. Mesmo após a desativação a amostra de pirocloro ainda apresenta uma flotabilidade, por arraste, de 4,5% (Figura 4.9).

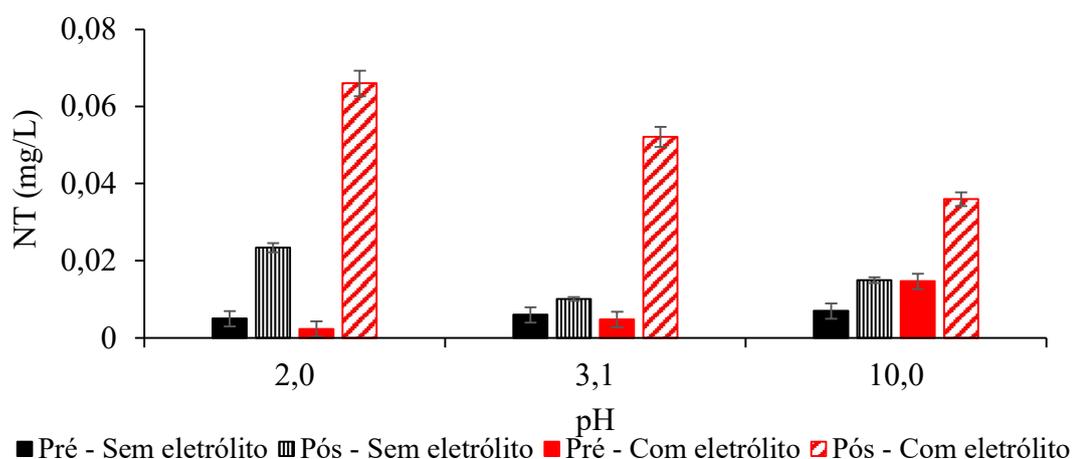


Figura 6.16 – Análise de nitrogênio total antes e após o contato do pirocloro com água destilada ou eletrólito em pH 2,0; 3,1 e 10,0.

Esse aumento na concentração residual de NT após o contato da amostra de concentrado de pirocloro com os coletores Aero 845 e NaOL está relacionado a extração do coletor Acetadamin T50 remanescente no concentrado de pirocloro mesmo após a preparação desenvolvida no Capítulo 4 (Dessorção ácida associada a tratamento térmico), sabendo que o arraste do pirocloro é da ordem de 5% (Figura 4.12, p. 59).

A Figura 6.17 mostram as alterações nas curvas de potencial zeta do pirocloro na presença do eletrólito indiferente (KCl) e de Ca e Mg, antes e após a adsorção dos coletores. As alterações do potencial zeta evidenciam que houve adsorção do coletor mesmo em condições desfavoráveis de atração eletrostática.

O Acetadamin T50 ao se adsorver no pirocloro eleva o potencial zeta em função de sua carga positiva. Para todos os pH's aplicados na microflotação a Acetadamin T50 mostrou-se adsorver ao pirocloro na presença do eletrólito indiferente e na presença de Ca e Mg, mesmo em condições desfavoráveis de potencial zeta. Gibson, Kelebek e Aghamirian (2021) também observaram a adsorção de Duomeen 16 em pirocloro em pH 2, em que o potencial zeta era positivo, utilizando ácido clorídrico para ajuste de pH. Os autores atribuíram a adsorção da amina, nessas condições, à química de superfície ou estado de equilíbrio considerando a natureza dinâmica da flotação e à longa cadeia carbônica da amina que demandaria maior tempo para atingir o equilíbrio comparado ao tempo para realização do experimento. Segundo os autores, isso demonstra também uma interação mais forte entre o coletor e o pirocloro em relação aos minerais de ganga avaliados (quartzo e microclima).

A curva com coletor adsorvido na presença de Ca e Mg mostra-se abaixo da curva com o coletor adsorvido na presença do eletrólito indiferente. Essa evidência indica que na presença do eletrólito de Ca e Mg, a adsorção do coletor é menor e corrobora as observações de flotabilidade para pirocloro com esse coletor, sobretudo em pH 2,0 em que a distância entre as curvas de potencial zeta é de 12,6mV e a distância entre as curvas de flotabilidade de pirocloro (Figura 6.5, p. 141) é de 23%.

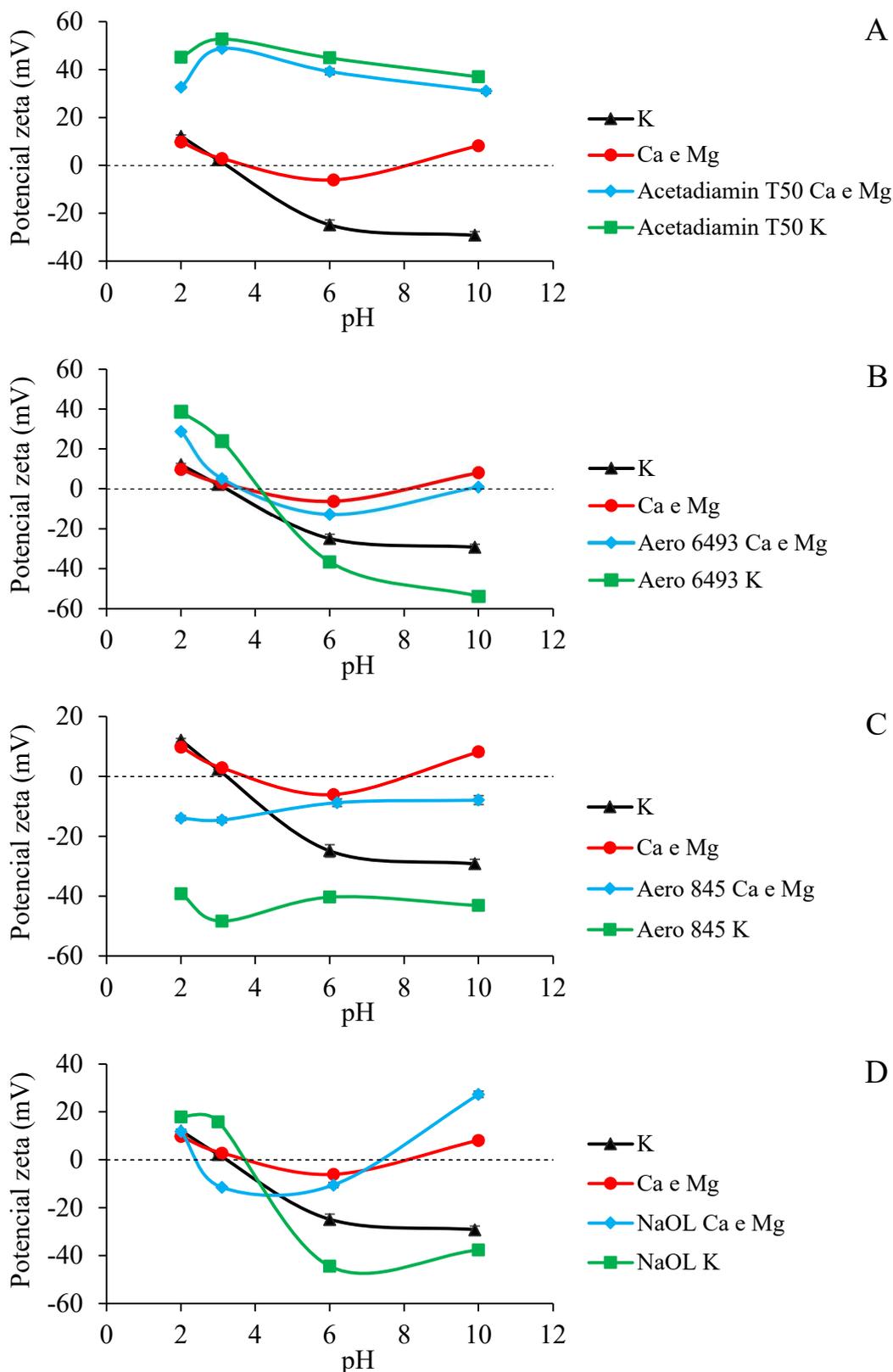


Figura 6.17 – Potencial zeta de pirocloro antes e após o contato com os coletores Acetadiamin T50 25mg/L (A), Aero 6493 100mg/L (B), Aero 845 12,5mg/L (C) e NaOL 100mg/L (D) na presença de 200 mg/L Ca e 100mg/L Mg (Ca e Mg) e de 0,001mol/L KCl (K).

O coletor Aero 6493 apresenta um comportamento distinto para cada faixa de pH. Na faixa de pH estudada mais ácida (pH 3,1 e 2,0) o coletor adsorve e aumenta o potencial zeta do pirocloro na presença do eletrólito indiferente e, também, na presença de Ca e Mg. Em pH ligeiramente ácido (pH 6,0) e pH alcalino (pH 10,0) a adsorção de Aero 6493 é acompanhada de redução do potencial zeta. Essa redução ocorre em maior extensão em pH 10,0 na presença do eletrólito indiferente, onde o potencial zeta reduz de -29mV para -53mV, enquanto na presença de Ca e Mg o potencial zeta reduz de +8mV para +1mV. Essa menor redução pode estar associada a formação de hidroxamato de cálcio discutido anteriormente e corrobora as observações sobre a flotabilidade de pirocloro com esse coletor (Figura 6.7, p. 144).

O coletor Aero 845 apresenta redução do potencial zeta do pirocloro para toda a faixa de microflotação estudada. As reduções são mais expressivas em pH ácido na presença do eletrólito indiferente e de Ca e Mg. Embora as evidências de potencial zeta sinalizem a ocorrência de adsorção do coletor ao pirocloro, a flotabilidade não acompanhou a mesma tendência (Figura 6.8, p. 146). Em pH ácido o pirocloro apresentou flotabilidade elevada atingindo patamares da ordem de 85% e não houve flotação em pH 6,0 e 10,0.

Em geral, os compostos ionizáveis não-tio, como é o caso dos sulfossucínatos, apesar de apresentar propensão a hidrólise/dissociação, atuam no sistema como coletores na forma iônica (pH mais elevados) e como espumantes na forma molecular (pH mais ácido). Por esse motivo, pode não ter sido observada a flotabilidade de pirocloro com esse coletor em pH 6,0 e 10,0.

A adsorção de NaOL à superfície do pirocloro apresenta um comportamento diferenciado em função do pH, assim como o Aero 6493. Em pH 2,0 a adsorção de oleato/ácido oleico promove um ligeiro aumento do potencial zeta na presença de K ou Ca e Mg como eletrólitos. A medida em que o pH aumenta, o coletor fica na sua forma de oleato e a redução do potencial zeta pode ser observada em pH 3,1 e 6,0 (200mg/L Ca e 100mg/L Mg) e em pH 6,0 e 10,0 (0,001mol/L K) indicando a ocorrência da adsorção do coletor à superfície do pirocloro.

É importante ressaltar que em pH 10,0 a adsorção do oleato promove uma menor redução do potencial zeta na presença do eletrólito indiferente. Isso pode ser explicado pela condição de repulsão eletrostática entre o coletor, carregado negativamente, e o pirocloro com potencial zeta negativo. Ainda em pH 10,0 é possível observar que o potencial zeta do condicionamento das partículas de pirocloro com coletor na presença de eletrólitos Ca e Mg é

superior ao potencial zeta do pirocloro condicionado apenas com o Ca e Mg. Nessa situação, ocorre a formação do precipitado de CaOL, discutido anteriormente, e o potencial zeta medido desse sólido é de +27,8mV. Por essa razão não pode ser observada a redução do potencial zeta do pirocloro em pH 10,0.

As Figuras 6.18 a 6.20 mostram os espectros de infravermelho para as amostras de pirocloro condicionadas em água destilada, com os eletrólitos em diferentes pH e com o coletor na presença e ausência do eletrólito de Ca e Mg.

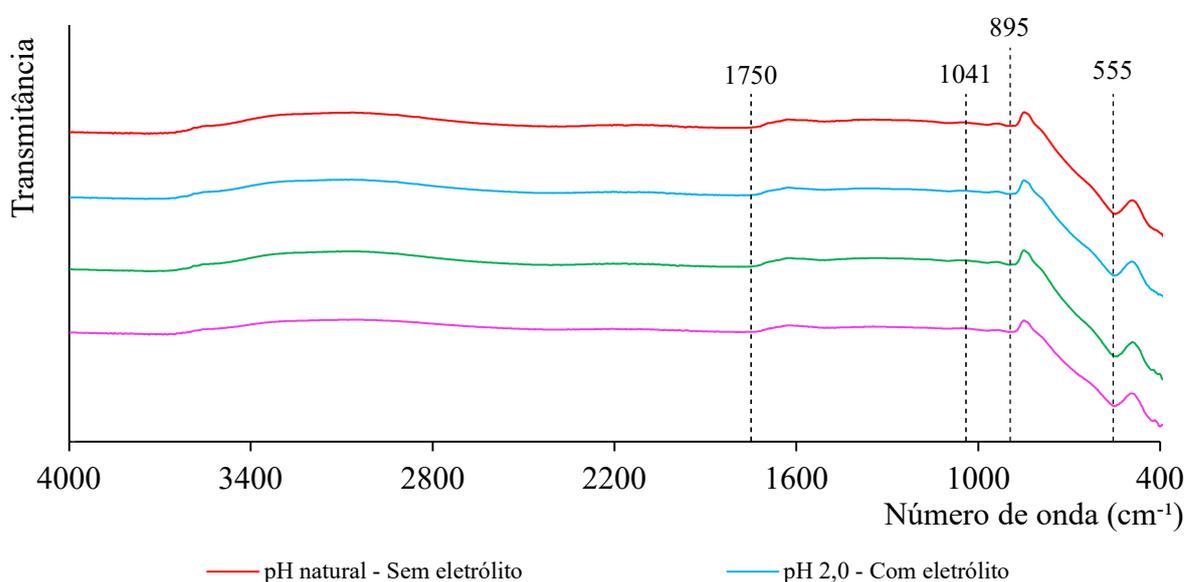


Figura 6.18 – Espectro infravermelho de pirocloro após contato com água sem eletrólito (água destilada) e com eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L Mg) em pH 2,0; 3,1 e 10,0.

Não é possível observar diferenças entre os espectros de infravermelho das amostras de pirocloro condicionadas com água destilada e com os eletrólitos Ca e Mg. Em pH 10, embora a simulação tenha predito a precipitação de brucita e visualmente a solução se tornou turva, dada a baixa sensibilidade do FTIR, não foi possível observar bandas relacionadas à esse precipitado. No espectro da Figura 6.18 é possível observar bandas suaves de absorção em 3734, 1790, 1505, 895 e 550cm<sup>-1</sup>. Entretanto, nenhuma delas parece estar associada a presença da brucita, uma vez que são comuns a todos os espectros. Nassouri, Bilial e Gibert (1999) descreveram o espectro de infravermelho de pirocloro destacando a banda 575cm<sup>-1</sup> como a

principal característica do pirocloro. As demais bandas (3413, 1630, 1438, 1110, 1041, 884, 876 e  $616\text{cm}^{-1}$ ) estão associadas a presença de água e de impurezas como os fosfatos e carbonatos comuns à formação geológica do pirocloro em chaminés alcalinas.

Na Figura 6.19A são apresentados alguns recortes do espectro de infravermelho da Acetadiamin T50 e de seu respectivo condicionamento com o pirocloro. O Quadro 6.2 mostra as principais bandas de absorção do espectro de infravermelho para o coletor Acetadiamin T50, identificadas com base em National (2023) e em estudos de Gibson, Kelebek e Aghamirian (2021) e Lima, Brandão e Peres (2005), a partir de outras aminas, pois a literatura para Acetadiamin T50 é escassa.

Quadro 6.2 – Bandas de absorção identificadas no espectro de infravermelho de Acetadiamin T50.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupos	Tipo
2954	C-H alifático	Grupos $\text{CH}_3 \text{CH}_2$
2917	C-H alifático	Grupos $\text{CH}_3 \text{CH}_2$
2849	C-H alifático	Grupos $\text{CH}_3 \text{CH}_2$
1632	$\text{NH}_2$	Deformação angular $\text{NH}_x$
1525	N-H	Deformação angular de amina secundária
1466	N-H $-(\text{CH}_2)_n-$	Deformação angular de amina secundária Deformação angular de cadeia
1392	$\text{CH}_3$	Deformação angular $\text{CH}_3$
1331	$\text{COO}^-$	Deformação angular
1233	C-N alifático	Alongamento
1190	C-O	Alongamento
1128	C-H alifático	Alongamento
1011	$\text{COO}^-$	Deformação angular
912	O-H	Alongamento
721	$-(\text{CH}_2)_n-$	Deformação angular de cadeia
651	O=C-O	Deformação (OCO)
616	COO	$n(\text{COO})$

Os recortes dos espectros como condicionamento exibem bandas suaves de adsorção em número de onda 1750, 1365, 1280, 1216, 970, 880 e 545 $\text{cm}^{-1}$ . Os números de onda 1365 ( $\text{CH}_3$ ), 1280 e 1216 $\text{cm}^{-1}$  (C-N alifático) estão associados à presença do coletor na superfície do pirocloro e são mais evidentes em pH mais elevado, não sendo possível observar diferenças na presença e ausência do eletrólito.

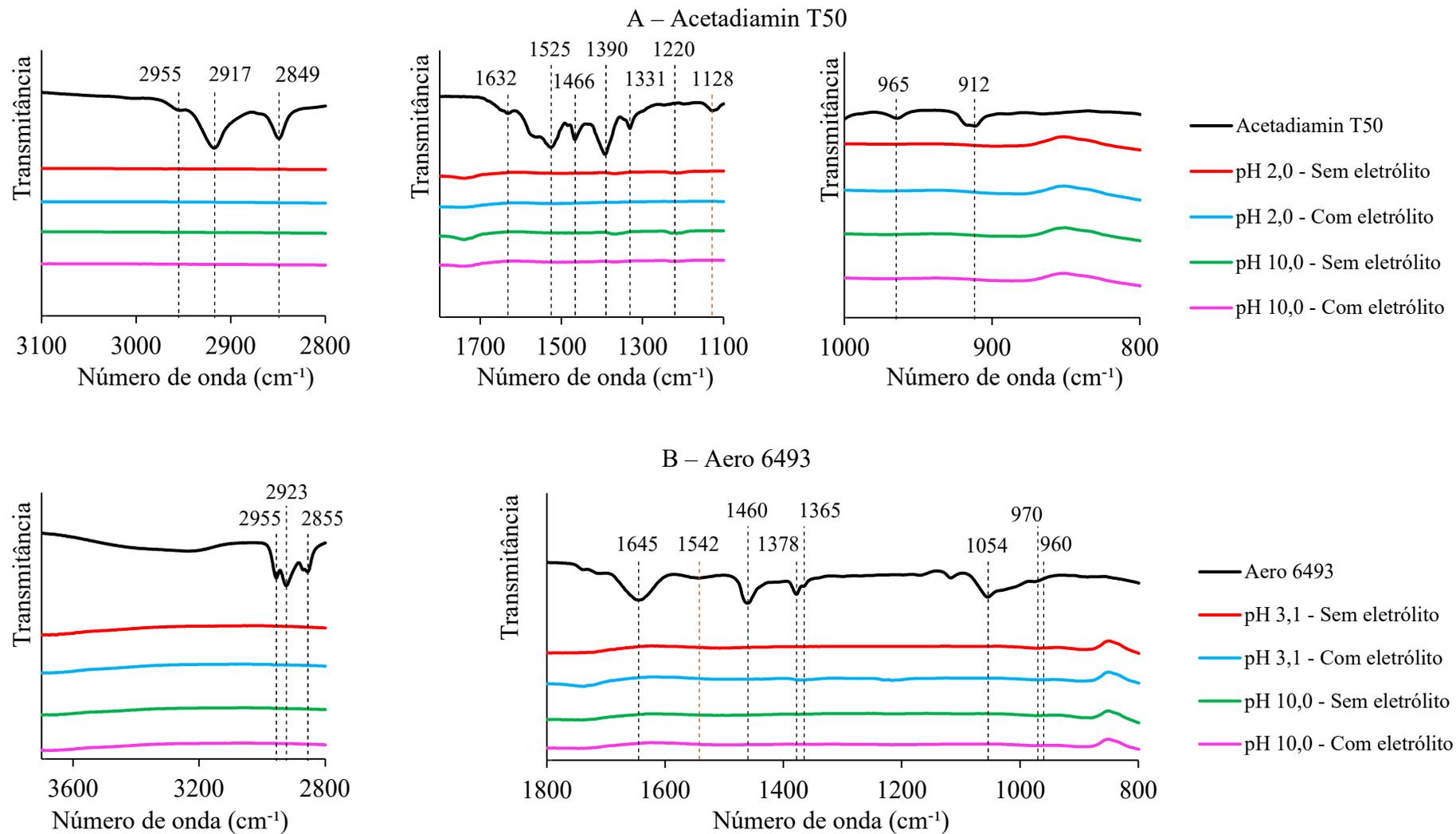


Figura 6.19 – Espectro infravermelho dos coletores Acetadiamin T50 (A) e Aero 6493 (B) e os respectivos condicionamentos de pirocloro com os coletores na presença e ausência de eletrólito (200mg/L Ca e 100mg/L Mg) em diferentes pH's.

A Figura 6.19B exibe recortes do espectro de Aero 6493 e do condicionamento do pirocloro com o coletor na presença e ausência do eletrólito. O Quadro 6.3 mostra as principais bandas de absorção do espectro de infravermelho para o coletor Aero 6493, identificadas com base nos estudos de Hu, Wang e Xu (1997), Higgins, Magliocco e Colthup (2006), Zhang e Honaker (2017), Zhang, Honaker e Groppo (2017) e Azizi e Larachi (2018).

Quadro 6.3 – Bandas de absorção identificadas no espectro de infravermelho de Aero 6493.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupos	Tipo
3247	N-H	Alongamento
2955	C-H	Alongamento assimétrico CH <sub>3</sub>  CH <sub>2</sub>
2923	C-H	Alongamento simétrico CH <sub>3</sub>  CH <sub>2</sub>
2855	C-H	Alongamento simétrico CH <sub>3</sub>  CH <sub>2</sub>
1645	C=O amida I	Alongamento
1542	C-N-H amida II	Alongamento Deformação angular
1460	C-N	Alongamento
1378	OH em NOH	
1166	N-O	
1117	C-H	Deformação simétrica
1054	C-O	Alongamento
960	N-O	Alongamento
885	C-C-C	
722	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -	Deformação de cadeia

Após a adsorção do coletor no pirocloro, duas bandas suave em número de onda 1365 e 970cm<sup>-1</sup> surgem na amostra de pirocloro. Outras bandas suaves também são observadas no pirocloro condicionado com Aero 6493 (3700, 1750, 1500, 895 e 545cm<sup>-1</sup>), entretanto, essas bandas já estavam presentes na amostra condicionada apenas com água destilada ou com os eletrólitos. O surgimento da banda 970 cm<sup>-1</sup> ocorre entre os alongamentos da ligação C-O (1054cm<sup>-1</sup>) e N-O (960cm<sup>-1</sup>) sugerindo a formação de uma ligação química na estrutura do hidroxamato envolvendo as ligações C-O e N-O formando o quelato apresentado na Figura 6.1.

Corroborar com esse fato a alteração da banda de alongamento OH em NOH de  $1378\text{cm}^{-1}$  no Aero 6493 e  $1365\text{cm}^{-1}$  no pirocloro condicionado com Aero 6493.

A evidência do surgimento da banda  $970\text{cm}^{-1}$  e do deslocamento da banda  $1378\text{cm}^{-1}$  pode não ter sido mais acentuada devido à concentração de coletor aplicada nos ensaios de adsorção. Zhang, Honaker e Groppo (2017) e Zhang e Honaker (2017) demonstraram o surgimento de uma banda clara entre  $1604\text{-}1608\text{cm}^{-1}$  após condicionar monazita e calcita com ácido octano-hidroxiâmico em concentrações elevadas ( $800\text{mg/L}$  e  $2400\text{mg/L} - 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ).

A Figura 6.20A mostra recortes do espectro de infravermelho do Aero 845 e do condicionamento de pirocloro com esse coletor em pH 3,1 e 10,0 na presença e ausência de eletrólito. O Quadro 6.4 apresenta as principais bandas de absorção no infravermelho para o coletor Aero 845, identificadas com base em estudos de Avelar, Brandão e Neumann (2021) e Moran *et al.* (1995).

Quadro 6.4 – Bandas de absorção identificadas no espectro de infravermelho de Aero 845.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupos	Tipo
3354	-OH	Associado a álcool
2923	C-H	Alongamento assimétrico $\text{CH}_3 \text{CH}_2$
2853	C-H	Alongamento simétrico $\text{CH}_3 \text{CH}_2$
1585	C=C N-H	Alongamento em alqueno cíclico Deformação angular
1465	$-(\text{CH}_2)_n-$	Deformação angular de cadeia
1382	$\text{CH}_3$	Deformação angular
1201	$\text{SO}_3$	Deformação simétrica (sulfona)
1088	C-N	Alongamento
1041	$\text{SO}_3$	Deformação simétrica (sulfóxido)

O coletor Aero 845 é um produto comercial composto majoritariamente por sulfossucinato (mínimo de 30%). Entretanto, em sua formulação estão presentes compostos das funções álcool (máximo de 5%) e amina (máximo de 3%). Por essa razão, a interpretação do infravermelho mostra informações pertencentes à função álcool ( $3354\text{cm}^{-1}$ , uma banda intensa e ampla) e às aminas ( $1585$  e  $1088\text{cm}^{-1}$ ). Além disso é possível observar as bandas características de sulfossucinato, as sulfonas ( $1201\text{cm}^{-1}$ ) e os sulfóxidos ( $1041\text{cm}^{-1}$ ).

Embora tenha sido observada a flotabilidade do pirocloro condicionado com Aero 845 (Figura 6.8, p. 148) e o potencial zeta tenha reduzido após a adsorção do coletor (Figura 6.17, p. 159), não foi possível observar nenhuma alteração no espectro de infravermelho do pirocloro para quaisquer dos pH's avaliado, principalmente na região que caracteriza o sulfosuccinato ( $1201$  e  $1041\text{cm}^{-1}$ ). Isso pode ter ocorrido devido à baixa concentração do coletor nos ensaios de adsorção. Avelar, Brandão e Neumann (2021) realizaram estudos de adsorção de sulfosuccinato em amostras de calcita, dolomita e apatita com concentrações iniciais de  $500\text{mg/L}$  para evidenciar a interação do coletor com as amostras

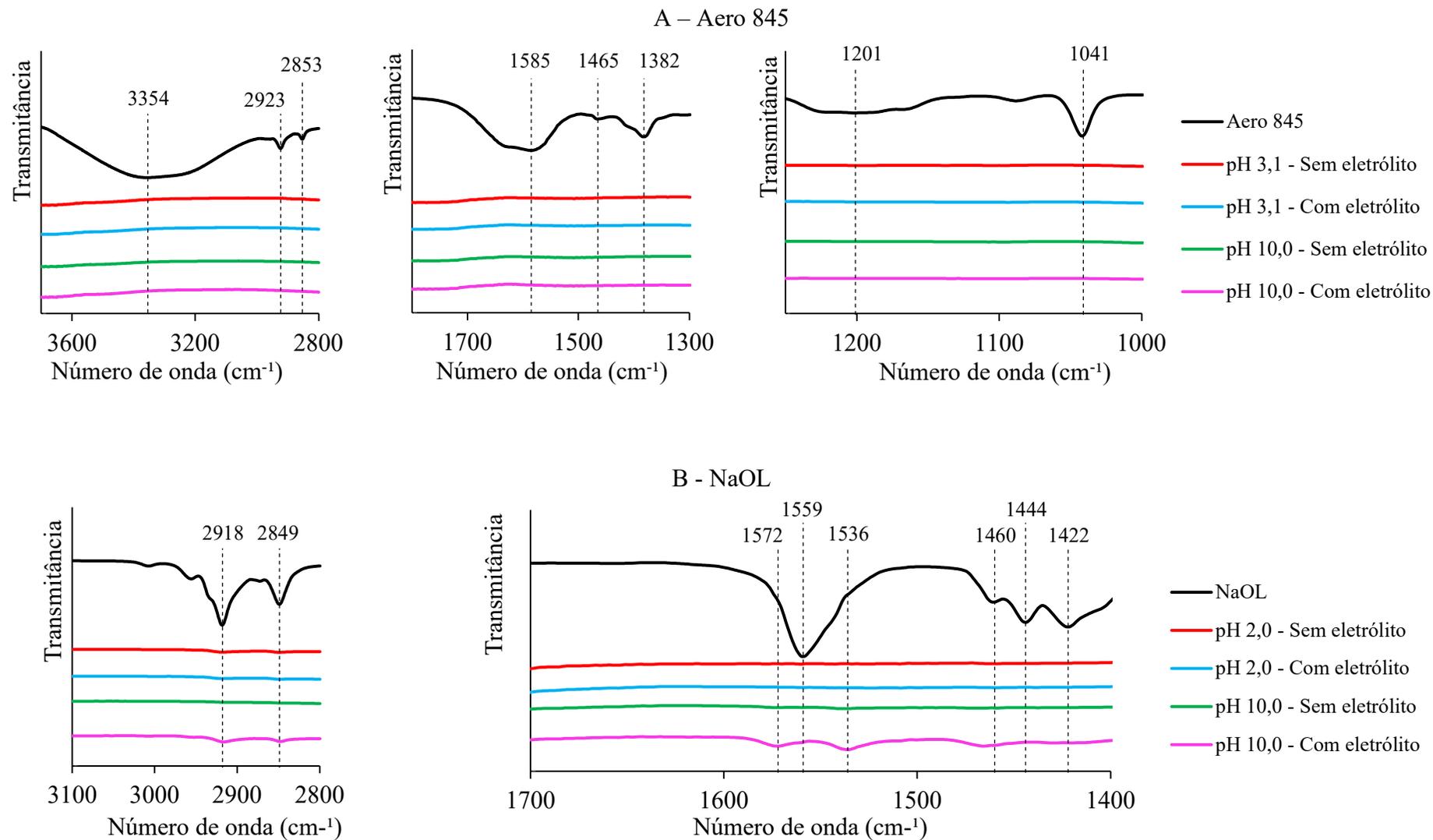


Figura 6.20 – Espectro infravermelho dos coletores Aero 845 (A) e NaOL (B) e os respectivos condicionamentos de pirocloreto com os coletores na presença e ausência de eletrólito (200 mg/L Ca e 100 mg/L Mg) em diferentes pH's.

A Figura 6.20B mostra recortes do espectro de infravermelho de NaOL e do condicionamento de pirocloro com esse coletor em pH 2,0 e 10,0 na presença e ausência de eletrólito. O Quadro 6.5 apresenta as principais bandas de absorção do infravermelho para o oleato de sódio, identificadas com base nos estudos de Liu *et al.* (2015), Nájera (2007) e Tandon *et al.* (2001).

Quadro 6.5 – Bandas de absorção identificadas no espectro infravermelho de NaOL.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupos	Tipo
2918	C-H	Alongamento assimétrico CH <sub>3</sub>  CH <sub>2</sub>
2849	C-H	Alongamento simétrico CH <sub>3</sub>  CH <sub>2</sub>
1559	-COO <sup>-</sup>	Alongamento assimétrico
1460	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -	Deformação angular de cadeia
1444	-COO <sup>-</sup>	Alongamento assimétrico
1422	-COO <sup>-</sup>	Alongamento assimétrico Deformação axial
1377	CH <sub>3</sub>	Deformação angular
1277	C-O	Deformação axial
964	-CH=CH-	
721	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -	Deformação angular de cadeia
697	-CH=CH-	Deformação C-H fora do plano

Além dessas bandas apresentadas, foram identificadas com menor intensidade as bandas 3007, 2955, 2872, 1346, 1318, 1233, 1196, 1094, 984, 923, 822, 764, 577, e 537cm<sup>-1</sup>. Entretanto, conforme descrito por Liu *et al.* (2019), as bandas dos grupos funcionais, 1712, 1560, 1445 e 1422cm<sup>-1</sup> são suficientes para descrever o grupo carboxila (COO) da função dos ácidos carboxílicos/ácidos graxos.

Após a adsorção do oleato no pirocloro é possível observar, de maneira suave o aparecimento das bandas em 2918, 2849 e 1460cm<sup>-1</sup> associada ao surgimento de duas bandas novas em 1572 e 1536 cm<sup>-1</sup> como desdobramento da banda 1559 cm<sup>-1</sup>, que confirmam a presença de oleato na superfície do pirocloro. Essas observações são mais intensas no condicionamento do pirocloro com o coletor na presença do eletrólito. Liu *et al.* (2015) também fez observações semelhantes e atribuiu o surgimento de novas bandas devido à adsorção

química do oleato na superfície do pirocloro. É importante destacar que a maior evidência do surgimento das bandas em  $1572$  e  $1536\text{cm}^{-1}$  está relacionado também à formação de CaOL no seio da solução, dada a presença de eletrólito. A formação do precipitado de CaOL, em sistemas contendo íons Ca, eleva o consumo de reagentes em pH 6,0 e isso pode gerar um acúmulo de reagente orgânico na água de processo.

## 6.6 Conclusões

A flotabilidade do pirocloro é afetada de maneira diferente em relação na presença ou ausência do sistema de eletrólitos de Ca e Mg em concentrações de  $200\text{mg/L}$  e  $100\text{mg/L}$ , respectivamente. Além da presença do eletrólito, a flotabilidade também é afetada pela condição de pH do sistema.

O coletor a base de amina (Acetadamin T50) sofre maior influência do eletrólito nos pH's 3,1; 6,0 e 10,0 em concentrações mais baixas (menor que  $6,25\text{mg/L}$ ). Entretanto, a flotabilidade em concentrações de coletor superiores a  $6,25\text{mg/L}$  atinge patamares de 90%. Em pH 2,0 a presença do eletrólito é benéfica à flotabilidade do pirocloro elevando o patamar de flotabilidade de 60 para 80%. A presença de Acetadamin T50 no pirocloro é confirmada pelas bandas  $1365\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ),  $1280\text{cm}^{-1}$  e  $1216\text{cm}^{-1}$  (C-N alifático), também presentes no coletor e pelo incremento do potencial zeta após o contato com o pirocloro para toda a faixa de pH avaliada.

A presença de eletrólito na flotabilidade do pirocloro com o coletor a base de hidroxamato (Aero 6493) é deletéria. Flotabilidades da ordem de 90% são obtidas em concentrações de coletor de 50 e  $100\text{mg/L}$  em pH 3,1 e 6,0. Em contrapartida, esses patamares só são obtidos em concentrações de  $150\text{mg/L}$  na presença do eletrólito. O mecanismo de adsorção do coletor a base de hidroxamato está associado ao surgimento de uma banda suave em  $970\text{cm}^{-1}$  entre as bandas  $1054$  e  $960\text{cm}^{-1}$  associadas à ligações C-O e N-O, respectivamente, indicando a possibilidade de formação de ligações químicas envolvendo esses grupos. Adicionalmente, há o deslocamento da banda de alongamento OH em NOH de  $1378\text{cm}^{-1}$  (Aero 6493) para  $1365\text{cm}^{-1}$  no pirocloro condicionado com Aero 6493. Além disso, verifica-se a redução do potencial zeta pós a adsorção do coletor ao pirocloro em pH 6,0 e 10,0, mesmo na presença do eletrólito.

O coletor a base de sulfosuccinato (Aero 845) não foi capaz de flotar o pirocloro em pH 6,0 e 10,0. Entretanto, em pH 2,0 e 3,1 flotabilidades da ordem de 60-70% são obtidas a partir da concentração de 12,5mg/L. A presença do eletrólito é benéfica à flotabilidade do pirocloro com o coletor Aero 845 elevando-a para patamares da ordem de 90%. Não foi possível propor um mecanismo de adsorção do coletor a base de sulfosuccinato em pirocloro a partir das condições avaliadas. Embora não tenha sido observada nenhuma alteração nos espectros de infravermelho na região das sulfonas ( $1201\text{cm}^{-1}$ ) e dos sulfóxidos ( $1041\text{cm}^{-1}$ ), a redução do potencial zeta para patamares de -40mV e -20mV em eletrólito indiferente e Ca e Mg, respectivamente, confirmam a adsorção do coletor ao pirocloro.

O oleato de sódio, coletor da classe dos ácidos graxos, é capaz de flotar o pirocloro mesmo em condições mais ácidas de pH (2,0 e 3,1) onde ele se apresenta em sua forma molecular. Esse coletor apresenta pH 6,0 como pH ótimo para a flotabilidade do pirocloro na presença e ausência de eletrólito. Nessas condições, a flotabilidade atinge valores de 85% para concentrações de 50mg/L e 100mg/L na ausência e presença do eletrólito, respectivamente. Em pH 10,0, no entanto, a flotabilidade reduz para 15% (50mg/L – sem eletrólito) e 55% (100mg/L – com eletrólito) devido à repulsão eletrostática entre o coletor e o pirocloro na ausência de eletrólito, e devido à precipitação de oleato de cálcio, na presença do eletrólito. O surgimento das bandas  $1572$  e  $1536\text{cm}^{-1}$  como desdobramento da banda  $1559\text{cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho, associado ao alongamento do assimétrico de  $-\text{COO}^-$  indica a formação de ligação química na superfície do pirocloro. Ademais, a redução do potencial zeta na presença do eletrólito indiferente reforça a hipótese de adsorção química, pois tanto o coletor como o pirocloro apresentam carga negativa nessa situação.

## 6.7 Referências

ARAÚJO, A. C. A.; LIMA, R. M. F. Influence of cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  on the flotation and surface charge of smithsonite and dolomite with sodium oleate and sodium silicate. **International Journal of Mineral Processing**, v. 167, p. 35-41, 2017. [doi.org/10.1016/j.minpro.2017.08.001](https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.08.001)

ASSIS, S. M.; MONTENEGRO, L. C. M.; PERES, A. E. C. Utilisation of hydroxamates in minerals froth flotation. **Minerals Engineering**, v. 9, n. 1, p. 103–114, 1996. [doi.org/10.1016/0892-6875\(95\)00134-4](https://doi.org/10.1016/0892-6875(95)00134-4)

AVELAR, N. A.; BRANDÃO, P. R. G.; NEUMANN, R. Adsorption of sulfosuccinate collector on apatite and carbonates in a phosphate ore, in the presence of carbon dioxide. **Brasilian Journal of Chemical Engineering**, v. 38, p. 573-583, 2021. [doi.org/10.1007/s43153-021-00108-3](https://doi.org/10.1007/s43153-021-00108-3)

AZIZI, D.; LARACHI, F. Surface interactions and flotation behavior of calcite, dolomite and ankerite with alkyl hydroxamic acid bearing collector and sodium silicate. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 537, p. 126-138. [doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.09.054](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.09.054)

BULATOVIC, S. M. **Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: flotation of sulfide ores**. Elsevier, 2007.

BULATOVIC, S. M. 22 – Flotation of niobium. In: **Handbook of flotation reagents: Chemistry, Theory and Practice. Flotation of Gold, PGM and Oxide Minerals**. Elsevier, 2010, p. 111–125. [doi.org/10.1016/B978-0-444-53082-0.00022-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53082-0.00022-6)

CHELGANI, S. C.; HART, B.; MAROIS, J.; OURRIBAN, M. Study of pyrochlore matrix composition effects on froth flotation by SEM-EDX. **Minerals Engineering**, v. 30, p. 62–66, 2012a. [doi.org/10.1016/j.mineng.2012.02.009](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.02.009)

CHELGANI, S. C.; HART, G.; MARROIS, J.; OURIBAN, M. Study of pyrochlore surface chemistry effects on collector adsorption by TOF-SIMS. **Minerals Engineering**, v. 39, p. 71–76, 2012b. [dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2012.07.014](https://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2012.07.014)

CHELGANI, S. C. **Study on the surface chemistry behavior of pyrochlore during froth flotation**. 2013. Tese (Doutorado em Geologia) – The School of Graduate and Postdoctoral Studies, University of Western Ontario, London, 2013. [ir.lib.uwo.ca/etd/1675](http://ir.lib.uwo.ca/etd/1675)

COOK, B. K.; GIBSON, C. E. A review of fatty acid collectors: Implications for spodumene flotation. **Minerals**, v. 13, n. 2, 2023. [doi.org/10.3390/min13020212](https://doi.org/10.3390/min13020212)

DINÂMICA. Ficha de informação de segurança de produto químico: Oleato de sódio. 2023.

DUFRESNE, C.; GOYETTE, G. **The production of ferroniobium at the Niobec mine**. International Symposium Niobium 2001. **Anais...** Orlando: 2001. [niobium.tech/en/pages/gateway-pages/pdf/technical-papers/the\\_production\\_of\\_ferroniobium\\_at\\_the\\_niobec\\_mine](https://niobium.tech/en/pages/gateway-pages/pdf/technical-papers/the_production_of_ferroniobium_at_the_niobec_mine)

ESPINOSA-GOMEZ, R.; FINCH, J. A.; LAPLANTE, A. R. Effects of the type of water on the selective flotation of pyrochlore from niobec. **Colloids and Surfaces**, v. 26, p. 333–350, 1987. [doi.org/10.1016/0166-6622\(87\)80125-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(87)80125-7)

FAUCHER, J. A. Minerals beneficiation - Concentration of pyrochlore ores. p. 255–258, 1964.

FERGUS, A. J.; SULLIVAN, G. V. Microflotation studies of some columbium-tantalum minerals. **Bureau of Mines**, v. 7189, 1968.

FUERSTENAU, D. W.; PRADIP. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 114–115, p. 9–26, 2005. [doi.org/10.1016/j.cis.2004.08.006](https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.08.006)

GIBSON, C. E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literature and the current state of industrial operations. **International Journal of Mineral Processing**, v. 137, p. 82–97, 2015. [doi.org/10.1016/j.minpro.2015.02.005](https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.02.005)

GIBSON, C. E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M.; YU, B. Flotation of pyrochlore from low grade carbonatite gravity tailings with benzohydroxamic acid. **Minerals Engineering**, v. 71, p. 97–104, 2015.

GIBSON, C. E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Pyrochlore flotation from silicate gangue minerals: Amine adsorption mechanisms and the effect of modifying reagents. **Minerals Engineering**, v. 171, p. 1-12, 2021. [doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107100](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107100)

GUIMARÃES, H. N.; WEISS, R. A. **The complexity of the niobium deposits in the alkaline-ultramafic intrusions Catalão I and II - Brazil**. International Symposium on Niobium 2001, p. 37–51, 2001.

HIGGINS, F. K.; MAGLIOCO, L. G.; COLTHUP, N. B. Infrared and Raman spectroscopy study of alkyl hydroxamic acid and alkyl hydroxamate isomers. **Applied Spectroscopy**, v. 60, n. 3, p. 279-287, 2006. [doi.org/10.1366/000370206776342517](https://doi.org/10.1366/000370206776342517)

HU, Y.; WHANG, D.; XU, Z. A study of interactions and flotation of wolframite with octyl hydroxamate. **Minerals Engineering**, v. 10, n. 6, p. 623-633. [doi.org/10.1016/S0892-6875\(97\)00041-1](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00041-1)

ISSA FILHO, A.; RIFFEL, B. F.; SOUSA, C. A F. **Some aspects of the mineralogy of CBMM niobium deposit and mining and pyrochlore ore processing - Araxá, MG - Brazil**. International Symposium Niobium 2001, p. 2-5, 2001

LIMA, R. M. F.; BRANDÃO, P. R. G.; PERES, A. E. C.; The infrared spectra of amine collectors used in the flotation of iron ores. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 2, p. 267-273, 2005. [doi.org/10.1016/j.mineng.2004.10.016](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.10.016)

LIU, W.; ZHANG, J.; WANG, W.; DENG, J.; CHEN, B.; YAN, W.; XIONG, S.; HUANG, Y.; LIU, J. Flotation behaviors of ilmenite, titanite, and forsterite using sodium oleate as the collector. **Minerals Engineering**, v. 72, p. 1-9, 2015. [doi.org/10.1016/j.mineng.2014.12.021](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.12.021)

LIU, M.; LI, H.; JIANG, T.; LIU, Q. Flotation of coarse and fine pyrochlore using octyl hydroxamic acid and sodium oleate. **Minerals Engineering**, v. 132, p. 191–201, 2019. [doi.org/10.1016/j.mineng.2018.12.014](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.12.014)

MORAN, P. D.; BOWMAKER, G. A.; COONEY, R. P.; BARTLETT, J. R.; WOOLFREY, J. L. Vibrational spectra of metal salts of bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT). **Journal of Materials Chemistry**, n. 5, v. 2, p. 295-302, 1995. [doi.org/10.1039/JM9950500295](https://doi.org/10.1039/JM9950500295)

NÁJERA, J. J.; Phase transition behaviour of sodium oleate aerosol particles. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 5, p. 1041-1052, 2007. [doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.09.016](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.09.016)

NASSOURI, M.; BILIAL, E.; GIBERT, R. Fresh and weathered pyrochlore studies by Fourier transform infrared spectroscopy coupled with thermal analysis. **Mineralogical Magazine**, v. 63, n. 4, p. 567-578, 1999. [doi.org/10.1180/002646199548727](https://doi.org/10.1180/002646199548727)

NATIONAL Institute of Standards and Technology (NIST). Acetic acid. Disponível em: <<https://vpl.astro.washington.edu/spectra/c2h4o2.htm>> and <[https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64197&Units=SI&Type=IR-SPEC](https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64197&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC)> Acesso em 16/05/2023.

NI, X.; LIU, Q. The adsorption and configuration of octyl hydroxamic acid on pyrochlore and calcite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 411, p. 80–86, 2012. [doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.07.005](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.07.005)

NI, X.; PARRENT, M.; CAO, M.; HUANG, L.; BOUAJILA, A.; LIU, Q. Developing flotation reagents for niobium oxide recovery from carbonatite Nb ores. **Minerals Engineering**, v. 36–38, p. 111–118, 2012. [doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.003](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.003)

NI, X. **Direct flotation of niobium oxide minerals from carbonatite niobium ores**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Universidade de Alberta, Edmonton, 2013. [era.library.ualberta.ca/items/2435289b-5c07-442d-ac6d-297b8ee7ec75](https://era.library.ualberta.ca/items/2435289b-5c07-442d-ac6d-297b8ee7ec75)

NI, X.; LIU, Q. Adsorption behaviour of sodium hexametaphosphate on pyrochlore and calcite. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 52, n. 4, p. 473–478, 2013a. [dx.doi.org/10.1179/1879139513Y.0000000088](https://dx.doi.org/10.1179/1879139513Y.0000000088)

NI, X.; LIU, Q. Notes on the adsorption of octyl hydroxamic acid on pyrochlore and calcite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 430, p. 91-94, 2013b. [doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.065](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.065)

OLIVEIRA, J. F.; SARAIVA, S. M.; PIMENTA, J. S.; OLIVEIRA, A. P. A. Kinetics of pyrochlore flotation from Araxá mineral deposits. **Minerals Engineering**, v. 14, n. 1, p. 99–105, 2001. [doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00163-1](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00163-1)

PARÁISO FILHO, O. S.; FUCCIO JUNIOR, R. **Mining, ore preparation and ferroniobium production at CBMM**. Niobium 1981, p. 113-132, 1981.

PERRAULT, G.; MANKER, E. A. **Geology and mineralogy of niobium deposits**. Niobium 1981, p. 3-77, 1981.

PINKUSS, M.; GUIMARÃES, H. N. **Mining, ore preparation and ferro-niobium production at mineração Catalão**. International Symposium Niobium. **Anais...**San Francisco: TheMet- allurgical Society of AIME, 1981

PRADIP; FUERSTENAU, D. W. The role of inorganic and organic reagents in the flotation separation of rare-earth ores. **International Journal of Mineral Processing**, v. 32, n. 1–2, p. 1–2, 1991. [doi.org/10.1016/0301-7516\(91\)90016-C](https://doi.org/10.1016/0301-7516(91)90016-C)

QIAN, Y.; QIU, X.; SHEN, T.; HUAY, Y.; CHEN, B.; WANG, Z. Effecto of calcion ion on the flotation of fluorite and calcite using sodiium oleate as collector and tannic acid as depressant. **Minerals**, v. 12, p. 996, 2023. [doi.org/10.3390/min12080996](https://doi.org/10.3390/min12080996)

QUAST, K. Flotation of hematite using 18-carbon fatty acids. *Minerals Engineering*, v. 160, 2021. [doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106647](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106647)

QUIMI KAO. Material Safety Data Sheet: ACETADIAMIN T50. Disponível em: [chemical.kao.com/content/dam/sites/kao/chemical-kao-com/en/products/sds\\_mxen\\_B0030394.pdf](https://chemical.kao.com/content/dam/sites/kao/chemical-kao-com/en/products/sds_mxen_B0030394.pdf). Acessado em 30 de abril de 2023.

RAO, S. R.; ESPINOSA-GOMEZ, R.; FINCH, J. A.; BISS, R. Effects of water chemistry on the flotation of pyrochlore and silicate minerals. **Minerals Engineering**, v. 1, n. 3, p. 189-202, 1988. [doi.org/10.1016/0892-6875\(88\)90041-6](https://doi.org/10.1016/0892-6875(88)90041-6)

RAO, S.R.; FINCH, J. A. A review of water re-use in flotation. **Minerals Engineering**, v. 1, n. 2, p. 65–85, 1989. [doi.org/10.1016/0892-6875\(89\)90066-6](https://doi.org/10.1016/0892-6875(89)90066-6)

SAMSONOV, G. V; KONSTANTINOV, V. I. **Tantalum and niobium**. Moscow: State Scientific Technical Publishing Literature on Ferrous and Non-ferrous Metallurgy, 1960. [apps.dtic.mil/sti/citations/AD0648038](https://apps.dtic.mil/sti/citations/AD0648038)

SIS, H.; CHANDER, S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. **Minerals Engineering**, v. 16 (7), p. 577-585, 2003. [doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00131-6](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00131-6)

SOLVAY. Ficha de informação de segurança de produto químico: Aero 6493® Promoter. 2023a.

SOLVAY. Ficha de informação de segurança de produto químico: Aero 845® Promoter. 2023b.

SOMASUNDARAN, P.; NAGARAJ, D. R. Chemistry and applications of chelating agents in flotation and flocculation. **Reagents in the Minerals Industry**, p. 209–219, 1984.

TANDON, P.; RAUDENKOLB, S.; NEUBERT, R. H. H., RETTIG, W.; WARTEWIG, S. X-ray diffraction and spectroscopic studies of oleic acid–sodium oleate. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 109, n. 1, p. 37-45, 200. [doi.org/10.1016/S0009-3084\(00\)00207-3](https://doi.org/10.1016/S0009-3084(00)00207-3)

XU, L.; HU, Y.; DONG, F.; GAO, Z.; WU, H.; WANG, Z. Anisotropic adsorption of oleate on diaspore and kaolinite crystals: Implications for their flotation separation. **Applied Surface Science**, v. 321, p. 331-338, 2014. [doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.042](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.042)

ZHANG, W.; HONAKER, R. A fundamental study of octanohydroxamic acid adsorption on monazite surfaces. **International Journal of Mineral Processing**, v. 164, p. 26-36, 2017. [doi.org/10.1016/j.minpro.2017.05.006](https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.05.006)

ZHANG, W.; HONAKER, R.Q.; GROppo, J. G. Flotation of monazite in the presence of calcite part I: Calcium ion effects on the adsorption of hydroxamic acid. **Minerals Engineering**, v. 100, p. 40-48, 2017. [doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.020](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.020)

## CAPÍTULO 7: Conclusão geral

A amostra utilizada nesse trabalho é um concentrado de minério de nióbio brasileiro que apresenta densidade de  $4,14\text{g/cm}^3$  e as partículas encontram-se abaixo de  $212\mu\text{m}$  com  $d_{10} = 32\mu\text{m}$ ;  $d_{50} = 58\mu\text{m}$  e  $d_{80} = 78\mu\text{m}$ . A amostra é composta por 61,8%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 16,5%  $\text{CaO}$ , 7,19%  $\text{TiO}_2$ , 6,30%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1,65%  $\text{SiO}_2$ , 1,37%  $\text{ThO}_2$ , 1,25% C e 2,3% PPC. Mineralogicamente, essa amostra é composta por 91,9% de pirocloro, 1,9% de ilmenita, 1,6% de rutilo/anatásio, 1,5% de silicatos (biotita e microclima), 1,5% de carbonatos (siderita e ankerita). Entretanto, na fração mais grosseira ( $-212+53\mu\text{m}$ ) o teor de pirocloro pode chegar a 92,8%, enquanto na fração mais fina, o teor é de 87,0%.

A associação de dessorção ácida ( $\text{HCl}$  0,1mol/L,  $70^\circ\text{C}$ , 120min, concentração de sólidos 20g/L e agitação mecânica 300rpm) e tratamento térmico ( $300^\circ\text{C}$ , 120min e 5g/cadinho) é ideal para a preparação da amostra reduzindo a sua flotabilidade em 94%, ficando com o arraste hidrodinâmico inferior a 5% nos ensaios de microflotação.

A presença de íons cálcio e magnésio oriundos de sais de cloreto alteram o potencial zeta da amostra de pirocloro. De maneira isolada, Ca (0,01mol/L – 400mg/L) e Mg (0,0001mol/L – 2,4mg/L) são capazes de reverter o potencial zeta do pirocloro entre pH 8 e 10 e pH 10 e 12, respectivamente. Essa reversão está associada a presença de hidroxicomplexos dos metais e, também, à presença de precipitado de hidróxido de magnésio (brucita), predita pela simulação termodinâmica.

Os eletrólitos Ca e Mg presentes na mesma solução comprimem a curva de potencial zeta do pirocloro como efeito do aumento da força iônica da solução. Os eletrólitos oriundos de sulfato presentes na mesma solução deslocam a curva de potencial zeta do pirocloro para baixo como consequência da carga 2- do íon sulfato. O  $\text{pH}_{\text{PIE}}$  é deslocado de 3,2 para 2,9 (0,001mol/L  $\text{CaSO}_4$  e 0,001mol/L  $\text{MgSO}_4$ ) e em concentrações maiores o ponto isoelétrico não é observado.

As curvas de potencial zeta de pirocloro não dependem da fonte de Ca e Mg em uma mesma solução, pois a força iônica e a especiação do sistema Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O são independentes da associação do metal com sua fonte quando o sistema está dentro dos limites de solubilidade de cada composto.

Os pH's 2,0; 3,1; 6,0 e 10,0 representam regiões diferentes na curva de potencial zeta do pirocloro para a condição de água de reuso (200mg/L Ca e 100mg/L Mg, tendo como fonte

o cloreto) e eletrólito indiferente. O pH 2 representa a condição da etapa *cleaner* industrial dando a região ácida com maior potencial zeta (+9,8mV); o pH 3,1 representa o menor módulo de potencial zeta da curva (+2,9mV); o pH 6 representa a região de pH mais negativa (-6,0mV) e em pH 10 a região com potencial positivo após a reversão de potencial zeta. Nessas mesmas condições de pH, o potencial zeta na presença do eletrólito indiferente KCl 0,001mol/L são +12,0mV (pH 2); +2,3mV (pH 3,1); -24,8mV (pH 6) e -29,2mV (pH 10).

A flotabilidade de pirocloro é afetada de maneira diferente pelo pH do meio e pela presença da solução composta por 200mg/L Ca e 100mg/L Mg, preparada a partir de cloretos, para os quatro reagentes avaliados (Acetadamin T50 – amina; Aero 6493 – hidroxamato; Aero 845 – sulfossucinato; NaOL – ácido graxo).

A presença de eletrólito é benéfica à flotabilidade de pirocloro com Acetadamin T50 em pH 2,0 elevando a flotabilidade de 60 para 80% (25mg/L). Entretanto, a presença do eletrólito é prejudicial a flotação em pH's superiores (3,1; 6,0 e 10,0).

O desempenho do coletor a base de hidroxamato é prejudicado pela presença do eletrólito em qualquer dos pH's avaliados. Entretanto, é possível atingir patamares de flotabilidade semelhantes com concentrações mais elevadas.

A flotabilidade de pirocloro com o Aero 845 é desprezível em pH 6,0 e 10,0. No entanto, em pH 2,0 e 3,1, a flotabilidade atinge patamares de 60-70%. Na presença de eletrólito, esse patamar é elevado a 90%.

O oleato de sódio é capaz de flotar o pirocloro mesmo em pH ácido, onde ele se apresenta como ácido oleico. Entretanto, a maior flotabilidade ocorre em pH 6,0 em que é possível obter flotabilidades de 85% para 50mg/L (sem eletrólito) e 100mg/L (com eletrólito). Em pH mais alcalino (10,0) a flotabilidade reduz devido a repulsão eletrostática entre coletor e partícula mineral (sem eletrólito) e devido à precipitação de oleato de cálcio quando o eletrólito está presente.

A presença de Acetadamin T50 no pirocloro é evidenciado pela pelas bandas  $1365\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ),  $1280\text{cm}^{-1}$  e  $1216\text{cm}^{-1}$  (C-N alifático), também presentes no espectro de infravermelho do coletor. O surgimento de uma banda em  $970\text{cm}^{-1}$ , entre as bandas  $1054$  e  $960\text{cm}^{-1}$ , e o deslocamento da banda de  $1378$  para  $1365\text{cm}^{-1}$  após o condicionamento do pirocloro com o coletor Aero 6493 evidenciam a presença do coletor na superfície do pirocloro e sugere a formação de ligações químicas envolvendo as C-O, N-O e OH de NOH. Não foi observada nenhuma alteração nos espectros de infravermelho na região das sulfonas

( $1201\text{cm}^{-1}$ ) e dos sulfóxidos ( $1041\text{cm}^{-1}$ ) após o condicionamento do pirocloro com o coletor Aero 845. O surgimento das bandas  $1572$  e  $1536\text{cm}^{-1}$  como desdobramento da banda  $1559\text{cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho do pirocloro condicionado com NaOL, associado ao alongamento do assimétrico de  $-\text{COO}^-$  indicam a formação de ligação química na superfície do pirocloro.

Por fim, como considerações finais, o reuso de água deve ser realizado com cautela. O acúmulo de eletrólitos, ao reduzir a flotabilidade do pirocloro com alguns coletores, indica como ação industrial o aumento da dosagem do coletor. Entretanto, o aumento dessa dosagem faz com que se acumule na água de processo além dos cátions metálicos e ânions, reagentes orgânicos que também alteram as características físico-químicas da água e conseqüentemente trarão efeitos ao processamento mineral.

## **CAPÍTULO 8: Contribuições originais para o conhecimento científico**

Destaca-se como contribuições originais desse trabalho três aspectos principais que são apresentados nos tópicos seguintes: (i) associação de técnicas químicas e térmicas para preparação de amostra para estudos fundamentais; (ii) estudo detalhado da influência do eletrólito e do mecanismo de alteração do potencial zeta de uma amostra de pirocloro; (iii) identificação dos efeitos na flotabilidade de pirocloro na presença de eletrólitos para coletores aniônicos.

- A obtenção de amostras de minerais puros para estudos fundamentais de flotação nem sempre é possível para sistemas mais complexos em que o teor do mineral de interesse é baixo. A presente tese associou técnicas químicas e térmicas que possibilitam a dessorção dos reagentes (coletores) utilizados no processo de flotação para produção de amostras aptas ao desenvolvimento de estudos fundamentais. Este trabalho apresentou também a caracterização de uma amostra de concentrado de nióbio, informação escassa na literatura e dependente de amostras de três depósitos mundiais (Catalão – GO, Araxá – MG e Quebec – Canadá);
- Esse trabalho apresentou também um estudo detalhado sobre a interação de eletrólitos comuns à água de reuso (Ca e Mg) e a influência desses eletrólitos no potencial zeta de uma amostra de pirocloro avaliando o tipo, a concentração e a fonte do eletrólito, bem como a presença simultânea dos eletrólitos. Além disso, foi possível identificar o mecanismo de alteração do potencial zeta do pirocloro através de simulação termodinâmica para a especiação dos componentes da água de reuso;
- Este trabalho demonstrou que a presença do eletrólito nem sempre é prejudicial a flotabilidade dos minerais e depende do sistema mineral-coletor e também das condições do meio (pH, concentração).

As contribuições originais desse trabalho também são apresentadas na forma artigos, um deles apresentado no Encontro Nacional de Tratamento de Minérios de 2022, e os outros dois artigos submetidos para publicação em revistas científicas e encontram-se em fase de revisão. Os títulos dos trabalhos são apresentados a seguir.

MAYRINK, R. I. F. F.; SANTOS, A. L. A.; ROCHA, S. D. F. Avaliação de técnicas de limpeza de superfície mineral visando a desidrofobização de uma amostra de concentrado de pirocloro. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATICA, XXIX., 2022, Armação de Búzios. *Anais eletrônicos...* Campinas, Galoá, 2022. Disponível em < <https://proceedings.science/entmme-2022/trabalhos/avaliacao-de-tecnicas-de-limpeza-de-superficie-mineral-visando-a-desidrofobizaca?lang=pt-br> >. Acesso em 09 de jul de 2023.

SANTOS, A. L. A.; MAYRINK, R. I. F. F.; NIGRI, E. M. ROCHA, S. D. F. Electrokinetic study of pyrochlore in the presence of calcium and magnesium electrolytes in the context of water reuse.

SANTOS, A. L. A.; NIGRI, E. M.; ROCHA, S. D. F. Exploring the applicability of anionic collectors for pyrochlore flotation in water with elevated Ca and Mg ions levels.

## **CAPÍTULO 9: Sugestões para trabalhos futuros**

Tendo como base os resultados obtidos por essa tese de doutoramento e com o objetivo de complementar os resultados sugere-se os tópicos abaixo para novas pesquisas:

- Avaliar as técnicas de purificação/desativação da superfície de minerais para sistemas minerais mais simples, como no minério de ferro (hematita e quartzo), buscando validá-la como alternativa à obtenção de amostras de minerais para estudos fundamentais;
- Avaliar em que faixa de concentração os efeitos da presença de cátions metálicos é benéfico ao uso de coletores aniônicos, sobretudo os sulfosuccinatos;
- Estudar o comportamento da ganga do sistema mineral do minério de pirocloro (dolomita, microclina, flogopita) frente a esses coletores e avaliar também a seletividade de misturas binárias considerando a ganga;
- Caracterizar a adsorção desses coletores na superfície do pirocloro através de técnicas mais avançadas (XPS).

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Anuário Mineral Brasileiro: principais substâncias metálicas**. Brasília: ANM, 23 p. 2023.

ALI, S. A.; GAUGLITZ, P. A.; ROSSEN, W. R. Stability of solids-coated liquid layers between bubbles. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 8, p. 2742–2745, 2000. [doi.org/10.1021/ie990921m](https://doi.org/10.1021/ie990921m)

ARAÚJO, A. C. A.; LIMA, R. M. F. Influence of cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  on the flotation and surface charge of smithsonite and dolomite with sodium oleate and sodium silicate. **International Journal of Mineral Processing**, v. 167, p. 35-41, 2017. [doi.org/10.1016/j.minpro.2017.08.001](https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.08.001)

ASSIS, S. M.; MONTENEGRO, L. C. M.; PERES, A. E. C. Utilisation of hydroxamates in minerals froth flotation. **Minerals Engineering**, v. 9, n. 1, p. 103–114, 1996. [doi.org/10.1016/0892-6875\(95\)00134-4](https://doi.org/10.1016/0892-6875(95)00134-4)

ATA, S. Phenomena in the froth phase of flotation - A review. **International Journal of Mineral Processing**, v. 102–103, p. 1–12, 2012. [doi.org/10.1016/j.minpro.2011.09.008](https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.09.008)

AVELAR, N. A.; BRANDÃO, P. R. G.; NEUMANN, R. Adsorption of sulfosuccinate collector on apatite and carbonates in a phosphate ore, in the presence of carbon dioxide. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 38, p. 573-583, 2021. [doi.org/10.1007/s43153-021-00108-3](https://doi.org/10.1007/s43153-021-00108-3)

AZIZI, D.; LARACHI, F. Surface interactions and flotation behavior of calcite, dolomite and ankerite with alkyl hydroxamic acid bearing collector and sodium silicate. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 537, p. 126-138. [doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.09.054](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.09.054)

BALTAR, C. A. M. **Flotação: em nova abordagem**. Recife: Ed. UFPE, 2021.

BARNES, A.; SAPSFROD, D. J.; DEY, M.; WILLIAMS, K. P. Heterogeneous Fe(II) oxidation and zeta potential. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 100, n. 2–3, p. 192–198, 2009. [doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.06.001](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.06.001)

BATISTELI, G. M. B. **Amina residual na flotação catiônica reversa de minério de ferro**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007. [hdl.handle.net/1843/MAPO-7R5PXY](https://hdl.handle.net/1843/MAPO-7R5PXY)

BULATOVIC, S. M. **Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: flotation of sulfide ores**. Elsevier, 2007.

BULATOVIC, S. M. 22 – Flotation of niobium. In: **Handbook of flotation reagents: Chemistry, Theory and Practice. Flotation of Gold, PGM and Oxide Minerals**. Elsevier, 2010, p. 111–125. [doi.org/10.1016/B978-0-444-53082-0.00022-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53082-0.00022-6)

CARMO, F. F.; KAMINO, L. H. Y.; TOBIAS JUNIOR, R.; DE CAMPOS, I. C.; DO CARMO, F. F.; SILVINO, G.; DE CASTRO, K. J. S. X.; MAURO, M. L.; RODRIGUES, N. U. A.; MIRANDA, M. P. S.; PINTO, C. E. F. Fundação tailings dam failures: the environment tragedy of the largest technological disaster of Brazilian mining in global context. **Perspectives in Ecology and Conservation**, v. 15. N. 3, p.145-151. 2017. [doi.org/10.1016/j.pecon.2017.06.002](https://doi.org/10.1016/j.pecon.2017.06.002)

CARMO, F. F.; LANCHOTTI, A. O.; KAMINO, L. H. Y. Mining waste challenges: Environmental risks of gigatons of mud, dust and sediment in megadiverse regions in Brazil. **Sustainability**, v. 12, n. 20, p. 8466. 2020. [doi.org/10.3390/su12208466](https://doi.org/10.3390/su12208466)

CHELGANI, S. C.; HART, B.; MAROIS, J.; OURIBAN, M. Study of pyrochlore matrix composition effects on froth flotation by SEM-EDX. **Minerals Engineering**, v. 30, p. 62–66, 2012a. [doi.org/10.1016/j.mineng.2012.02.009](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.02.009)

CHELGANI, S. C.; HART, G.; MARROIS, J.; OURIBAN, M. Study of pyrochlore surface chemistry effects on collector adsorption by TOF-SIMS. **Minerals Engineering**, v. 39, p. 71–76, 2012b. [dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2012.07.014](https://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2012.07.014)

CHELGANI, S. C. **Study on the surface chemistry behavior of pyrochlore during froth flotation**. 2013. Tese (Doutorado em Geologia) – The School of Graduate and Postdoctoral Studies, University of Western Ontario, London, 2013. [ir.lib.uwo.ca/etd/1675](http://ir.lib.uwo.ca/etd/1675)

CHEN, Q.; TIAN, M.; KASOMO, R.M.; LI, H.; ZHENG, H.; SONG, S.; LUO, H.; HE, D. Depression effect of Al(III) and Fe(III) on rutile flotation using dodecylamine polyoxyethylene ether as collector. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects**, v. 603, 125269, 2020. [doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125269](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125269)

COOK, B. K.; GIBSON, C. E. A review of fatty acid collectors: Implications for spodumene flotation. **Minerals**, v. 13, n. 2, 2023. [doi.org/10.3390/min13020212](https://doi.org/10.3390/min13020212)

CORDEIRO, P. F. O.; BROD, J. A.; PALMIERI, M.; OLIVEIRA, C. G.; BARBOSA, E. S. R.; SANTOS, R. V.; GASPAR, J. C.; ASSIS, L. C. The Catalão I niobium deposit, central Brazil: Resources geology and pyrochlore chemistry. **Ore Geology Reviews**, v. 41, n. 1, p.112-121, 2011. [doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.06.013](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.06.013)

DANA, J. D. **Manual de mineralogia**. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico AS, 1969.

DINÂMICA. Ficha de informação de segurança de produto químico: Oleato de sódio. 2023.

DUFRESNE, C.; GOYETTE, G. **The production of ferroniobium at the Niobec mine**. International Symposium Niobium 2001. **Anais...** Orlando: 2001. [niobium.tech/en/pages/gateway-pages/pdf/technical-papers/the\\_production\\_of\\_ferroniobium\\_at\\_the\\_niobec\\_mine](https://niobium.tech/en/pages/gateway-pages/pdf/technical-papers/the_production_of_ferroniobium_at_the_niobec_mine)

ESPINOSA-GOMEZ, R.; FINCH, J. A.; LAPLANTE, A. R. Effects of the type of water on the selective flotation of pyrochlore from niobec. **Colloids and Surfaces**, v. 26, p. 333–350, 1987. [doi.org/10.1016/0166-6622\(87\)80125-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(87)80125-7)

FAUCHER, J. A. Minerals beneficiation - Concentration of pyrochlore ores. p. 255–258, 1964.

FERGUS, A. J.; SULLIVAN, G. V. Microflotation studies of some columbium-tantalum minerals. **Bureau of Mines**, v. 7189, 1968.

FRANÇA, S. C. A.; ANDRADE, L. S.; LOAYZA, P. E. V.; TRAMPUS, B.C. **Water in Mining – Challenges for reuse**. International Mine Water Association Congress: Mine Water and Circular Economy. **Anais...**2017.

FU, Y.; YIN, W.; DONG, X.; SUN, C.; YANG, N.; YAO, J.; LI, H.; LI, C.; KIM, H. New insights into the flotation responses of brucite and serpentine for different conditioning times: Surface dissolution behavior. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 28, n. 12, p. 1898-1907. 2021. [doi.org/10.1007/s12613-020-2158-1](https://doi.org/10.1007/s12613-020-2158-1)

FUERSTENAU, D. W. Interfacial Processes in Mineral/Water. **Pure and Applied Chemistry**, p. 135–164, 1970. [doi.org/10.1351/pac197024010135](https://doi.org/10.1351/pac197024010135)

FUERSTENAU, D. W.; PRADIP. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 114–115, p. 9–26, 2005. [doi.org/10.1016/j.cis.2004.08.006](https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.08.006)

GIBSON, C. E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literature and the current state of industrial operations. **International Journal of Mineral Processing**, v. 137, p. 82–97, 2015. [doi.org/10.1016/j.minpro.2015.02.005](https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.02.005)

GIBSON, C. E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M.; YU, B. Flotation of pyrochlore from low grade carbonatite gravity tailings with benzohydroxamic acid. **Minerals Engineering**, v. 71, p. 97–104, 2015.

GIBSON, C. E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Pyrochlore flotation from silicate gangue minerals: Amine adsorption mechanisms and the effect of modifying reagents. **Minerals Engineering**, v. 171, p. 1-12, 2021. [doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107100](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107100)

GUIMARÃES, H. N.; WEISS, R. A. **The complexity of the niobium deposits in the alkaline-ultramafic intrusions Catalão I and II - Brazil**. International Symposium on Niobium 2001, p. 37–51, 2001.

HENRIQUES, A. B. **Caracterização e estudo das propriedades eletrocinéticas dos minerais de ferro: Hematita, Goethita e Magnetita**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012. [hdl.handle.net/1843/BUOS-8XTQXL](https://hdl.handle.net/1843/BUOS-8XTQXL)

HIGGINS, F. K.; MAGLIOCO, L. G.; COLTHUP, N. B. Infrared and Raman spectroscopy study of alkyl hydroxamic acid and alkyl hydroxamate isomers. **Applied Spectroscopy**, v. 60, n. 3, p. 279-287, 2006. [doi.org/10.1366/000370206776342517](https://doi.org/10.1366/000370206776342517)

HIRAJIMA, T.; SUYANTARA, G. P. W.; ICHIKAWA, O.; ELMAHDY, A. M.; MIKI, H.; SASAKI, K. Effect of  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  as divalent seawater cations on the floatability of molybdenite and chalcopyrite. **Minerals Engineering**, v. 96-97, p. 83-93, 2016. [dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.023](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.023)

HOGART, D. D.; **A mineralogical study of pyrochlore and betafite**. 1959. Tese (Doutorado em Ciências Geológicas) – Departamnt of Earth and Planetary Sciences, McGill University, Montreal, 1959. [escholarship.mcgill.ca/concern/theses/9593tz946](https://escholarship.mcgill.ca/concern/theses/9593tz946)

HU, Y.; WHANG, D.; XU, Z. A study of interactions and flotation of wolframite with octyl hydroxamate. **Minerals Engineering**, v. 10, n. 6, p. 623-633. [doi.org/10.1016/S0892-6875\(97\)00041-1](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00041-1)

IKUMAPAYI, F.; MAKITALO, M.; JOHANSSON, B.; RAO, K. H. Recycling of process water in sulphide flotation: Effect of calcium and sulphate ions on flotation of galena. **Minerals Engineering**, v. 39, p. 77–88, 2012. [doi.org/10.1016/j.mineng.2012.07.016](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.07.016)

ISSA FILHO, A.; RIFFEL, B. F.; SOUSA, C. A F. **Some aspects of the mineralogy of CBMM niobium deposit and mining and pyrochlore ore processing - Araxá, MG - Brazil**. International Symposium Niobium 2001, p. 2-5, 2001

JOHANSSON, G.; PUGH, R. J. The influence of particle size and hydrophobicity on the stability of mineralized froths. **International Journal of Mineral Processing**, v. 12, n. 1-2, p. 1-21, 1992. [doi.org/10.1016/0301-7516\(92\)90012-L](https://doi.org/10.1016/0301-7516(92)90012-L)

JUNG, M.; TADESSE, B.; DICK, C.; LOGAN, A.; DYER, L.; ALBIJANIC, B. Influence of monovalent and divalent cations on monazite flotation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 653, 2022. [doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129975](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129975)

LEJA, J. **Surface chemistry of froth flotation**. Nova York: Plenum Press, 1982.

LELIS, D. F.; LEÃO, V. A.; LIMA, R. M. F. Effect of EDTA on quartz and hematite flotation with starch/amine in an aqueous solution containing  $Mn^{2+}$  ions. **REM International Engineering Journal**, v. 69, n. 4, p. 479–485, 2016. [doi.org/10.1590/0370-44672016690014](https://doi.org/10.1590/0370-44672016690014)

LELIS, D. F.; CRUZ, D. G.; LIMA, R. M. F. Effects of calcium and chloride ions in iron ore reverse cationic flotation: Fundamental studies. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 40, n. 6, p. 402-409, 2019. [doi.org/10.1080/08827508.2019.1666122](https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1666122)

LELIS, D. F.; LIMA, R. M. F.; ROCHA, G. M.; LEAO, V. A. Effect of magnesium species on cationic flotation of quartz from hematite. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 43, n. 3, p. 339-345, 2022. [doi.org/10.1080/08827508.2020.1864362](https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1864362)

LIMA, R. M. F.; BRANDÃO, P. R. G.; PERES, A. E. C. The infrared spectra of amine collectors used in the flotation of iron ores. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 2, p. 267-273, 2005. [doi.org/10.1016/j.mineng.2004.10.016](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.10.016)

LIU, W.; ZHANG, J.; WANG, W.; DENG, J.; CHEN, B.; YAN, W.; XIONG, S.; HUANG, Y.; LIU, J. Flotation behaviors of ilmenite, titanite, and forsterite using sodium oleate as the collector. **Minerals Engineering**, v. 72, p. 1-9, 2015. [doi.org/10.1016/j.mineng.2014.12.021](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.12.021)

LIU, W.; MORAN, C. J.; VINK, S. A review of the effect of water quality on flotation. **Minerals Engineering**, v. 53, p. 91–100, 2013. [doi.org/10.1016/j.mineng.2013.07.011](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.07.011)

LIU, M.; LI, H.; JIANG, T.; LIU, Q. Flotation of coarse and fine pyrochlore using octyl hydroxamic acid and sodium oleate. **Minerals Engineering**, v. 132, p. 191–201, 2019. [doi.org/10.1016/j.mineng.2018.12.014](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.12.014)

LUMBROSO, D.; DAVISON, M.; PETKOVSEK, G. Modelling the Brumadinho tailings dam failure, the subsequent loss of life and how it could have been reduced. **Natural Hazards and Earth System Sciences**, v. 21, n. 1, p.21-37, 2021. [doi.org/10.5194/nhess-21-21-2021](https://doi.org/10.5194/nhess-21-21-2021)

MONTE, M. B. M. .; PERES, A. E. C. Química de superfície na flotação. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. (Eds.). . **Tratamento de minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. p. 337–407.

MOOLMAN, D. W.; EKSTEEN, J. J.; ALDRICH, C.; VAN DEVENTER, J. S. J. The significance of flotation froth appearance for machine vision control. **International Journal of Mineral Processing**, v. 48, n. 3–4, p. 135–158, 1996. [doi.org/10.1016/S0301-7516\(96\)00022-1](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(96)00022-1)

MORAIS, C. A.; ALBUQUERQUE, R. O.; LADEIRA, A. C. Q. Processos físicos e químicos utilizados na indústria mineral. **Química Nova na Escola**, n 8, p 9-17. 2014. [qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/08/04-CTN2.pdf](http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/08/04-CTN2.pdf)

MORAN, P. D.; BOWMAKER, G. A.; COONEY, R. P.; BARTLETT, J. R.; WOOLFREY, J. L. Vibrational spectra of metal salts of bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT). **Journal of Materials Chemistry**, n. 5, v. 2, p. 295-302, 1995. [doi.org/10.1039/JM9950500295](https://doi.org/10.1039/JM9950500295)

NÁJERA, J. J.; Phase transition behaviour of sodium oleate aerosol particles. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 5, p. 1041-1052, 2007. [doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.09.016](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.09.016)

NASSOURI, M.; BILIAL, E.; GIBERT, R. Fresh and weathered pyrochlore studies by Fourier transform infrared spectroscopy coupled with thermal analysis. **Mineralogical Magazine**, v. 63, n. 4, p. 567-578, 1999. [doi.org/10.1180/002646199548727](https://doi.org/10.1180/002646199548727)

NATIONAL Institute of Standards and Technology (NIST). Acetic acid. Disponível em: <<https://vpl.astro.washington.edu/spectra/c2h4o2.htm>> and <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64197&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC>> Acesso em 16/05/2023.

NI, X.; LIU, Q. The adsorption and configuration of octyl hydroxamic acid on pyrochlore and calcite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 411, p. 80–86, 2012. [doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.07.005](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.07.005)

NI, X.; PARRENT, M.; CAO, M.; HUANG, L.; BOUAJILA, A.; LIU, Q. Developing flotation reagents for niobium oxide recovery from carbonatite Nb ores. **Minerals Engineering**, v. 36–38, p. 111–118, 2012. [doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.003](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.003)

NI, X. **Direct flotation of niobium oxide minerals from carbonatite niobium ores**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia de Mateirais) – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Universidade de Alberta, Edmonton, 2013. [era.library.ualberta.ca/items/2435289b-5c07-442d-ac6d-297b8ee7ec75](https://era.library.ualberta.ca/items/2435289b-5c07-442d-ac6d-297b8ee7ec75)

NI, X.; LIU, Q. Adsorption behaviour of sodium hexametaphosphate on pyrochlore and calcite. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 52, n. 4, p. 473–478, 2013a. [dx.doi.org/10.1179/1879139513Y.0000000088](https://dx.doi.org/10.1179/1879139513Y.0000000088)

NI, X.; LIU, Q. Notes on the adsorption of octyl hydroxamic acid on pyrochlore and calcite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 430, p. 91–94, 2013b. [doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.065](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.065)

NIGRI, E. M.; SANTOS, A. L. A.; ROCHA, S. D. F. Electrocoagulation associated with CO<sub>2</sub> mineralization applied to fluoride removal from mining industry wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 209, p. 58–70, 2021. [doi.org/10.5004/dwt.2021.26520](https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26520)

NUNES, A. P. L. **Estudos eletrocinéticos e de flotabilidade de wavellita, turquesa, senegalita e apatita**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012. [hdl.handle.net/1843/BUOS-8Z7P55](https://hdl.handle.net/1843/BUOS-8Z7P55)

OLIVEIRA, J. F.; SARAIVA, S. M.; PIMENTA, J. S.; OLIVEIRA, A. P. A. Kinetics of pyrochlore flotation from Araxá mineral deposits. **Minerals Engineering**, v. 14, n. 1, p. 99–105, 2001. [doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00163-1](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00163-1)

PARAÍSO FILHO, O. S.; FUCCIO JUNIOR, R. **Mining, ore preparation and ferroniobium production at CBMM**. Niobium 1981, p. 113–132, 1981.

PARKHURST, D. L.; APPELO, C. A. J. Description of input and examples for PHREEQC version 3: A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. In: **U.S. Geological Survey Techniques and Methods**, Denver: USGS: livro 6, cap. A43, p. 1–497, 2013. <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>

PARKS, G. Adsorption in marine environment. In: RILEY, J.P.; SKIRROW, G. (Ed.). **Chemical oceanography**. Londres: Academic Press, 1975.

PERES, A. E. C.; ARAÚJO, A. C. A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. In: CHAVES, A. P. (Ed.). **Teoria e prática do tratamento de minérios**. São Paulo: Signus, 2009. p. 484.

PERRAULT, G.; MANKER, E. A. **Geology and mineralogy of niobium deposits**. Niobium 1981, p. 3–77, 1981.

PINKUSS, M.; GUIMARÃES, H. N. **Mining, ore preparation and ferro-niobium production at mineração Catalão**. International Symposium Niobium. **Anais...**San Francisco: TheMet- allurgical Society of AIME, 1981

PRADIP; FUERSTENAU, D. W. The role of inorganic and organic reagents in the flotation separation of rare-earth ores. **International Journal of Mineral Processing**, v. 32, n. 1–2, p. 1–2, 1991. [doi.org/10.1016/0301-7516\(91\)90016-C](https://doi.org/10.1016/0301-7516(91)90016-C)

QIAN, Y.; QIU, X.; SHEN, T.; HUAY, Y.; CHEN, B.; WANG, Z. Effecto of calcion ion on the flotation of fluorite and calcite using sodiium oleate as collector and tannic acid as depressant. **Minerals**, v. 12, p. 996, 2023. [doi.org/10.3390/min12080996](https://doi.org/10.3390/min12080996)

QUAST, K. Flotation of hematite using 18-carbon fatty acids. **Minerals Engineering**, v. 160, 2021. [doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106647](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106647)

QUIMI KAO. Material Safety Data Sheet: ACETADIAMIN T50. Disponível em: [chemical.kao.com/content/dam/sites/kao/chemical-kao-com/en/products/sds\\_mxen\\_B0030394.pdf](https://chemical.kao.com/content/dam/sites/kao/chemical-kao-com/en/products/sds_mxen_B0030394.pdf). Acessado em 30 de abril de 2023.

RABOCKAI, T. **Físico-química de superfícies**. Secretaria-Geral da Organização dos Estados Americanos, Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, 1979. 128p.

RAGHAVAN, S.; HSU, L. L. Factors affecting the flotation recovery of molybdenite from porphyry copper ores. **International Journal of Mineral Processing**, v. 12, n. 1-3, p. 145-162, 1984. [doi.org/10.1016/0301-7516\(84\)90026-7](https://doi.org/10.1016/0301-7516(84)90026-7)

RAO, S. R.; ESPINOSA-GOMEZ, R.; FINCH, J. A.; BISS, R. Effects of water chemistry on the flotation of pyrochlore and silicate minerals. **Minerals Engineering**, v. 1, n. 3, p. 189-202, 1988. [doi.org/10.1016/0892-6875\(88\)90041-6](https://doi.org/10.1016/0892-6875(88)90041-6)

RAO, S. R.; FINCH, J. A. A review of water re-use in flotation. **Minerals Engineering**, v. 1, n. 2, p. 65–85, 1989. [doi.org/10.1016/0892-6875\(89\)90066-6](https://doi.org/10.1016/0892-6875(89)90066-6)

RUAN, Y.; ZHANG, Z.; LUO, H.; XIAO, C.; ZHOU, F.; CHI, R. Effects of metal ions on the flotation of apatite, dolomite and quartz. **Minerals**, v. 8, n. 4, p. 1-12, 2018. [doi.org/10.3390/min8040141](https://doi.org/10.3390/min8040141)

SAMSONOV, G. V; KONSTANTINOV, V. I. **Tantalum and niobium**. Moscow: State ScientificTechnical Publishing Literature on Ferrous and Non-ferrous Metallurgy, 1960. [apps.dtic.mil/sti/citations/AD0648038](https://apps.dtic.mil/sti/citations/AD0648038)

SANTOS, H. N.; NEUMANN, R. Caracterização mineralógica de pirocloro relacionado a carbonatitos. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 21. Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. [mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1404](https://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1404)

SCHUARZ, O. A.; VALDEZ, S.; ABREGÚ, B. Simulación numerica del processo de concentración de salmueras de la Puna Argentina. In: JORNADAS ARGENTINAS DE TRATAMIENTO DE MINERALES, XIV., 2018, Catamarca. **Anais...** Catamarca: Editorial Científica Universitaria, 2018. p. 546-553.

SILVA, J. D.; GONÇALVES, D.; RUFINO, P. C.; MORINIGO, E.; SOUZA, W. A. **Produção de nióbio a partir do beneficiamento de rocha fresca da mina de boa vista**. Seminários de Redução, Minério de Ferro e Aglomeração. **Anais...**2017. v. 47, n. 2, p. 208-216.

SIS, H.; CHANDER, S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. **Minerals Engineering**, v. 16 (7), p. 577-585, 2003. [doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00131-6](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00131-6)

SOLVAY. Ficha de informação de segurança de produto químico: Aero 6493® Promoter. 2023a.

SOLVAY. Ficha de informação de segurança de produto químico: Aero 845® Promoter. 2023b.

SOMASUNDARAN, P.; NAGARAJ, D. R. Chemistry and applications of chelating agents in flotation and flocculation. **Reagents in the Minerals Industry**, p. 209–219, 1984.

TANDON, P.; RAUDENKOLB, S.; NEUBERT, R. H. H., RETTIG, W.; WARTEWIG, S. X-ray diffraction and spectroscopic studies of oleic acid–sodium oleate. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 109, n. 1, p. 37-45, 200. [doi.org/10.1016/S0009-3084\(00\)00207-3](https://doi.org/10.1016/S0009-3084(00)00207-3)

TREYBAL, R. E. Leaching. In: \_\_\_\_\_. **Mass-Transfer operations**. 3<sup>a</sup> ed. Singapura: McGraw-Hill Book, 1981. Cap. 13, p. 717-7

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries 2023**: U.S. Geological Survey, 210 p., <https://doi.org/10.3133/mcs2023>. 2023.

XU, L.; HU, Y.; DONG, F.; GAO, Z.; WU, H.; WANG, Z. Anisotropic adsorption of oleate on diaspore and kaolinite crystals: Implications for their flotation separation. **Applied Surface Science**, v. 321, p. 331-338, 2014. [doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.042](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.042)

WILLS, B. A.; FINCH, J. A. **Wills' Mineral Processing Technology**: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. 8 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2016.

ZHANG, W.; HONAKER, R. A fundamental study of octanohydroxamic acid adsorption on monazite surfaces. **International Journal of Mineral Processing**, v. 164, p. 26-36, 2017b. [doi.org/10.1016/j.minpro.2017.05.006](https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.05.006)

ZHANG, W.; HONAKER, R. Q.; GROPPA, J. G. Flotation of monazite in the presence of calcite part I: Calcium ion effects on the adsorption of hydroxamic acid. **Minerals Engineering**, v. 100, p. 40-48, 2017. [doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.020](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.020)