

AValiação de técnicas de limpeza de superfície mineral visando a desidrofobização de amostra de concentrado de pirocloro

MAYRINK, R.I.F.¹, SANTOS, A.L.A.², ROCHA, S.D.F.²

^{1,2}Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Departamento de Engenharia de Minas,
e-mail: robertmayrink@ufmg.br

RESUMO

O pirocloro é o principal mineral portador de nióbio e sua concentração ocorre por flotação direta com coletor catiônico da classe das aminas em pH ácido. O objetivo deste trabalho foi avaliar as técnicas de limpeza de superfície e determinar as melhores condições para a remoção do reagente adsorvido na superfície de um concentrado de pirocloro que estava tornando a amostra hidrofóbica. Aplicou-se as técnicas de extração por solventes (etanol, acetona, clorofórmio e tetracloreto de carbono), lixiviação ácida (HCl – 0,1mol/L), tratamento térmico (300°C e 600°C) e a combinação dessas duas últimas para avaliar a redução na hidrofobicidade da amostra. Os resultados indicaram que a lixiviação ácida promove a remoção de material orgânico da amostra associado a remoção de nitrogênio (TOC/NT). Entretanto, análises de FTIR não evidenciaram modificações relacionadas à remoção do reagente adsorvido. A combinação das técnicas de lixiviação ácida (HCl 0,1mol/L, 70°C, 120min, 20g/L e 300rpm) e tratamento térmico (300°C, 120min e 5g/cadinho) promoveram uma redução na flotabilidade da amostra de 91%, comparado a amostra inicial.

PALAVRAS-CHAVE: Pirocloro, Dessorção, Extração por Solventes, Lixiviação Ácida, Tratamento Térmico, Microflotação.

ABSTRACT

Pyrochlore is the main niobium-bearing mineral and direct froth flotation with cationic amine collector at acidic pH is used to concentrate its ore. This paper aims to evaluate surface cleaning techniques and determine the best conditions for removing the reagent adsorbed on the surface of a concentrated pyrochlore that is targeting a hydrophobic sample. Solvent extraction (ethanol, acetone, chloroform and tetrachloride), acid leaching (HCl - 0.1mol/L), heat treatment (300°C and 600°C) and an association of them was applied to evaluate the reduction on the hydrophobicity of the sample. The results indicate that acid leaching promotes the removal of organic material associated to nitrogen removal (TOC/NT). However, FTIR analyzes did not show changes related to the removal of the adsorbed reagent. The combination of acid leaching techniques (HCl 0,1mol/L, 70°C, 120min, 20g/L e 300rpm) and heat treatment (300°C, 120min e 5g/crucible) promoted a reduction of 91% in the floatability of, compared to the head sample.

KEYWORDS: Pyrochlore, Desorption, Solvent Extraction, Acid Leaching, Thermal Treatment, Microflotation.

1. INTRODUÇÃO

O Nióbio (Nb) é o elemento de número atômico 41 e integra o grupo dos metais de transição na tabela periódica. Por possuir certas características peculiares, é classificado como metal crítico, com ampla aplicação no setor minero-metalúrgico, na construção civil e até mesmo na indústria de alta tecnologia, sendo que sua demanda tem crescido nos últimos anos (USGS, 2022; PEREIRA JUNIOR, 2009). O pirocloro - $(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$ - é o principal mineral-minério de nióbio (SAMSANOV e KONSTANTINOV, 1960), seguido pela columbita-tantalita e demais minerais, geralmente portadores de Elementos Terras-Raras (ETR). As associações mineralógicas entre nióbio/pirocloro e as substituições isomórficas em sua estrutura, tornam os minérios de nióbio complexos e de baixos teores (menos de 2%). Além disso, as propriedades das interfaces do pirocloro e da ganga dificultam a sua separação utilizando coletores com interação eletrostática (Ni *et al.*, 2012)

A hidrofiliidade é característica comum dos minerais, representada pela maior afinidade com a água devido à existência de cargas na superfície. A hidrofobicidade, por outro lado, faz com que as partículas minerais apresentem maior afinidade com substâncias apolares, como o ar. Utilizando-se dessas diferenças de características de interfaces, a flotação promove a concentração de minérios separando-os em duas frações, o flotado (hidrofóbico) e o afundado (hidrofílico), através da interação das partículas minerais com bolhas de ar (CHAVES, LEAL FILHO e BRAGA, 2010). A maioria dos minerais, no entanto, não são naturalmente hidrofóbicos. A aplicação da flotação em diversos sistemas minerais requer, portanto, a utilização de reagentes para induzir, reforçar ou impedir a flotabilidade de minerais indesejáveis, bem como manter as características físico-químicas do sistema.

A concentração do pirocloro ocorre através da flotação em pH ácido com a utilização de coletores catiônicos da classe das aminas. Em algumas unidades industriais, a flotação de pirocloro ocorre após sucessivas flotações da ganga (carbonatos e silicatos) o que causa uma perda significativa de nióbio nos concentrados de ganga e, também, na forma de finos (GIBSON *et al.*, 2015). O pirocloro apresenta-se com carga superficial negativa para ampla faixa de pH o que beneficia o uso de coletores catiônicos para flotação, entretanto, a similaridade das superfícies de interesse e de ganga podem dificultar a sua separação (ESPINOSA-GOMEZ *et al.*, 1987; LIU *et al.*, 2019; NI *et al.*, 2012; RAO *et al.*, 1988).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a extração por solventes, a lixiviação ácida e o tratamento térmico, de maneira individualizada ou em conjunto, para a limpeza da superfície de uma amostra de concentrado de pirocloro para aplicação em estudos fundamentais posteriores.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Amostra de concentrado de pirocloro

Foram adquiridas amostras de concentrado de pirocloro com características hidrofóbicas. A amostra foi submetida a análise granulométrica por peneiramento e identificação de fases por difração de raios-X (DRX). A análise química foi fornecida pela empresa que vendeu as amostras por se tratar de padrão para análise química.

2.2. Limpeza da superfície do pirocloro

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 limpeza da superfície do pirocloro utilizando-se Extração por Solventes, Lixiviação Ácida e Tratamento Térmico. A Tabela 1 apresenta as condições em que as técnicas foram aplicadas.

Tabela 1. Técnicas e parâmetros empregados limpeza da superfície do pirocloro.

Procedimento	Condições
Extração 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: 200rpm
Lixiviação 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
Tratamento Térmico	Agitação: 300rpm
	Temperatura: 300°C e 600°C
	Tempo: 120 min
	Massa por ensaio: 5g/cadinho

Na Extração por Solventes, usou-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 (Acetadiamin T50). A extração foi realizada em frascos tampados contendo 50mL de extratante e 2g de concentrado de pirocloro dispostos em *shaker* pelo período indicado na Tab. 1. 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 Lixiviação Ácida, foi realizada em reator de vidro com capacidade de 1L e com controle de temperatura. Adicionou-se 1L de solução lixiviante HCl na concentração desejada e, após atingir a temperatura indicada, adicionou-se 20g de concentrado de pirocloro. Após lixiviação, 50mL da solução lixiviante foi coletada, filtrada em filtro seringa de 0.22 μ m e posteriormente submetida a análise de Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT). O sólido foi recuperado em papel de filtro quantitativo faixa azul, lavado abundantemente com água destilada e colocado em estufa para secagem a 60°C por 24h.

O Tratamento Térmico foi realizado em cadinhos de porcelana com 5g em cada para minimizar os efeitos de transferência de energia na amostra. Aqueceu-se a mufla até a temperatura desejada, adicionou-se os cadinhos à mufla, fechou-se a porta e o tempo foi contado a partir do momento em que a mufla restabeleceu a temperatura desejada. Após o tratamento, as amostras foram transferidas para o dessecador para atingira a temperatura ambiente (25°C).

2.3 Avaliação das técnicas empregadas

A limpeza da superfície do pirocloro foi avaliada através de três técnicas distintas: espectrofotometria de infravermelho (FTIR), análise de carbono orgânico total e nitrogênio total (COT/NT) e microflotação.

As amostras que passaram por extração por solventes, tratamento térmico e amostras de lixiviação, previamente selecionadas, foram submetidas à análise por FTIR. As amostras precisaram ser maceradas para adequação da granulometria à técnica analítica. Foi submetido também ao FTIR amostra do coletor aplicado industrialmente.

As amostras de licor da lixiviação ácida foram submetidas à análise de carbono orgânico e nitrogênio total através de TOC/NT para seleção das amostras a serem submetidas ao FTIR.

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 com 1g de amostra, 400mL de solução de HCl 0,02mol/L (pH 2), tempo de condicionamento da amostra de 5min, tempo de coleta de 1,5min e vazão de nitrogênio de 15mL/min. Não foi adicionado ao sistema um agente espumante. Após o tempo de coleta, o flotado e o afundado foram coletados, filtrados em papel de filtro quantitativo faixa azul, lavados com água destilada abundante, e secos em estufa a 60°C por 24h.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise granulométrica da amostra indicou uma distribuição aproximadamente linear com $d_{10} = 32\mu\text{m}$; $d_{50} = 58\mu\text{m}$ e $d_{80} = 78\mu\text{m}$. Em razão das limitações de granulometria para a microflotação, optou-se por dividir essa amostra em duas frações granulométricas, uma mais grosseira (+53 μm) que corresponde à aproximadamente 60% da amostra e outra em material mais fino (-38 μm) que corresponde à aproximadamente 2,5%. Essa divisão ocorreu também para evitar o arraste de partículas finas durante a microflotação.

A difratometria de raios-X indicou como fase majoritária o pirocloro (Ficha COD 96-900-4066). Fases minoritárias não foram observadas. No entanto, sabe-se que a amostra não é uma amostra pura, pois sua origem é um processo de concentração mineral. O resultado das análises químicas da amostra foi fornecido pela empresa e são apresentados na Tabela 2. Como pode-se observar, existem diversos outros elementos, além daqueles que compõe a ficha de identificação de fases no DRX. Esse fato pode estar relacionado principalmente às fases minoritárias.

Vale ressaltar ainda que considerando-se que o pirocloro contém no máximo 52,5% de Nb e isso corresponde a 75% de Nb₂O₅, a amostra empregada nesse estudo possui aproximadamente 81% de pirocloro. No entanto, devido às substituições isomórficas na estrutura do pirocloro, o teor de Nb₂O₅ pode ser reduzido.

Tabela 2 – Composição química da amostra adquirida. Valores expressos em %.

Al ₂ O ₃	BaO	C	CaO	Ce	Cu	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	La	LOI
0,031	0,345	0,1603	14,168	0,8667	<0,015	3,176	0,2417	0,309	1,577
MgO	MnO	Na ₂ O	Nb ₂ O ₅	Nd	P ₂ O ₅	PbO	Pr	S	SiO ₂
0,206	0,0176	6,3	60,69	0,212	0,248	0,0422	0,0762	1,829	0,951
SrO	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	TiO ₂	U ₃ O ₈	Zr				
1,687	0,0139	0,669	3,68	0,1055	0,102				

A Figura 1 evidencia os resultados de FTIR para o coletor aplicado industrialmente e para amostras pré-selecionadas. As bandas de absorção encontradas no coletor correspondem às deformações C-H em alifáticos (2917, 2850cm⁻¹); deformação axial C=O de carboxilatos (1734cm⁻¹); deformação angular simétrica de NH₂ (1570 cm⁻¹); deformações angulares de N-H (1525 cm⁻¹), de CH₂ (1450 cm⁻¹) e de CH₃ (1388 cm⁻¹); deformações C-N em alifáticos (1217 cm⁻¹). As bandas identificadas são correspondentes as funções orgânicas presentes no coletor identificado pelo fabricante como acetato-trimeilenodiamina.

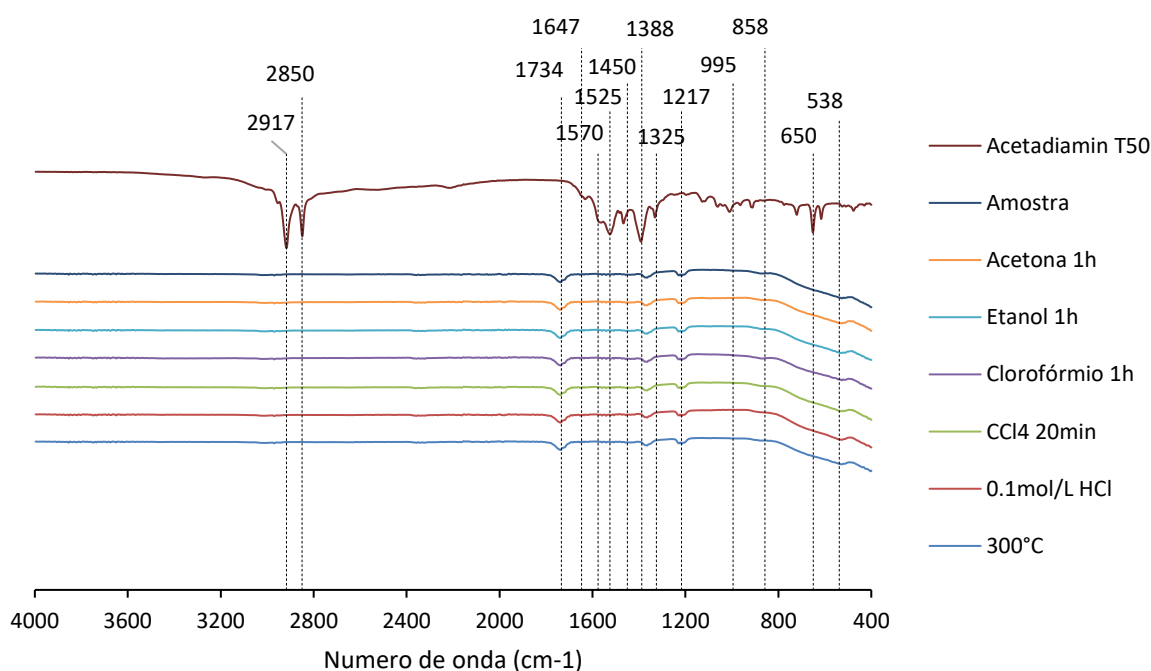


Figura 1 – Análise de infravermelho para coletor Acetadiamin T50, amostra inicial e amostras tratadas com granulometria superior a 53µm.

As amostras tratadas não apresentam diferenças significativas que evidenciem a remoção do coletor de sua superfície. Esperava-se que as bandas identificadas com deformações do tipo NH₂ sofressem modificações após a remoção do coletor, pois a interação entre o coletor e a partícula deve se dar pela cabeça polar do surfatante. No entanto, pouca ou nenhuma diferença foi observada entre a amostra e os tratamentos aplicados a ela. Suspeita-se que isso seja efeito da preparação da amostra para a análise, pois foi necessário macerar as partículas antes da análise. Isso fez com que novas superfícies fossem geradas e a

superfície original representasse uma pequena porção do todo, e conseqüentemente afetasse o resultado da análise.

A Figura 2, por sua vez, mostra a evolução de carbono orgânico total e nitrogênio total obtidos nos licores do tratamento das amostras por lixiviação ácida. Observa-se para a amostra -38 μ m (Figura 2A) que os valores obtidos para COT e NT são superiores aos valores obtidos na amostra +53 μ m (Figura 2B). 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.

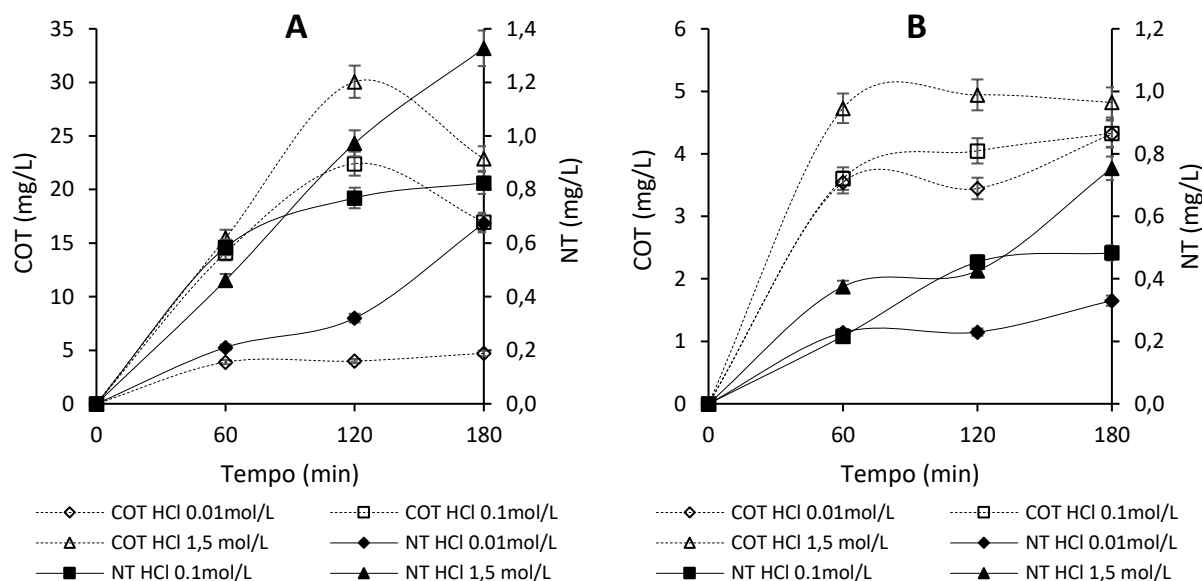


Figura 2 – COT e NT no licor das amostras tratadas com lixiviação ácida. (A) -38 μ m, (B) +53 μ m.

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

A Tabela 3 apresenta o resultado obtido 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, mas também a provável remoção do coletor adsorvido.

Tabela 3. Perda de massa no tratamento térmico da amostra.

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	

Desses resultados iniciais propôs-se ainda a realização da associação do tratamento térmico com o a lixiviação ácida na seguinte ordem: Lixiviação ácida HCl 0,1mol/L seguido de tratamento térmico 300°C; Tratamento térmico 300°C seguido de lixiviação 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 3 mostra a flotabilidade obtida para as amostras *in natura* 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 observar o aumento da flotabilidade, sobretudo nas lixiviações ácidas. Entretanto, esse fato pode estar relacionado a alguma perda de massa no processo.

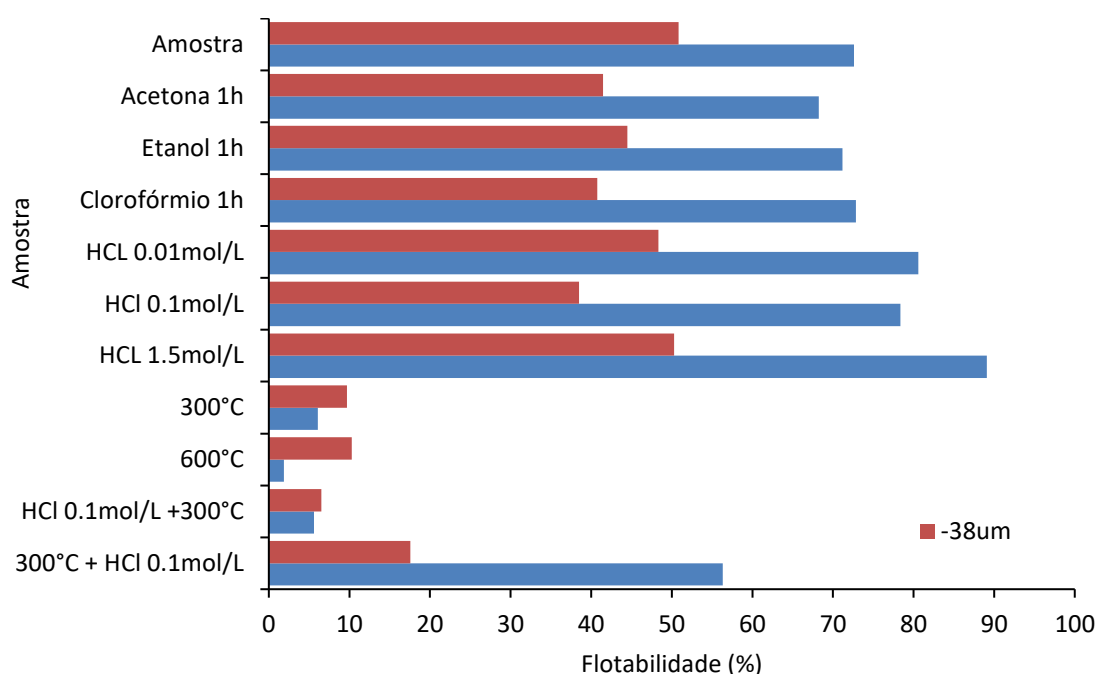


Figura 3 – Flotabilidade da amostra inicial e de amostras tratadas por extração por solvente, lixiviação ácida, tratamento térmico e combinação dessas duas últimas técnicas.

O tratamento térmico e as associações de lixiviação e tratamento térmico promoveram maior redução na flotabilidade da amostra. Para o tratamento térmico, a redução na flotabilidade atingiu 91 e 97% (+53µm) e 86% (-38µm) para 300 e 600°C. As associações de lixiviação ácida e tratamento térmico promoveram uma redução de flotabilidade da ordem de 92% para ambas as granulometrias. A associação na ordem inversa, no entanto, promoveu menores reduções na flotabilidade, 22% e 76% para +53µm e -38µm, respectivamente. Observa-se ainda que a maior redução de flotabilidade ocorreu para o tratamento térmico a 600°C, no entanto, com a mudança de cor mais intensa na amostra indicou a possibilidade de alterações de características dos minerais.

4. CONCLUSÕES

A extração por solventes avaliada com acetona, etanol e clorofórmio não promoveram redução significativa da flotabilidade da amostra. Isso pode estar associado a baixa interação entre o coletor e as três substâncias extratantes. A lixiviação ácida também não promoveu uma redução na flotabilidade quando aplicada de maneira isolada. O tratamento térmico e as associações de lixiviação e tratamento térmico promoveram reduções na flotabilidade de diferentes magnitudes. A maior redução de flotabilidade (97%) ocorreu para a amostra +53 μ 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 lixiviação 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 92% como a condição ideal para a produção de amostras de pirocloro adequadas para estudos fundamentais.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq (Projeto CNPq 308044/2018-5) e PRPq-UFMG (Processo 152600/2021-3) pelo estímulo à pesquisa e fomento financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- Chaves AP, Leal Filho LS, Braga PFA. Flotação. 5ª ed. Rio de Janeiro: CETEM; 2010. Capítulo 11, Tratamento de minérios, 463-513.
- Espinosa-Gomez R, Finch JA, Laplante AR. Effects of the type of water on the selective flotation of pyrochlore from niobec. *Colloids and Surfaces* 1987; 26; 333–350.
- Gibson CE, 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* 2015; 137; 82–97.
- Liu M, Li H, Jiang T, Liu Q. Flotation of coarse and fine pyrochlore using octyl hydroxamic acid and sodium oleate. *Mineral Engineering* 2019; 132; 191-201.
- 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* 2012; 36–38; 111–118.
- Pereira Junior RF. Economia mineral do Brasil: Nióbio. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM; 2009.
- Rao SR, Espinoza-Gomez R, Finch JA, Biss R. Effects of water chemistry on the flotation of pyrochlore and silicate minerals. *Journal of Chemical Information and Modeling* 1988; 1(3); 189–202.
- Samsanov GV, Konstantinov VI. Tantalum and niobium. Moscow: State Scientific Technical Publishing Literature on Ferrous and Non-ferrous Metallurgy, 1960.
- USGS - United States Geological Survey [homepage on the internet]. United States of America: Niobium and Tantalum Statistics and Information, 2022 [cited 2022 Feb 27]. Available from: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/niobium-and-tantalum-statistics-and-information>.