



MICROFLOTAÇÃO DE XENOTIMIO USANDO ÁCIDO OCTOHIDROXÂMICO COMO COLETOR

JUÁREZ, V.P.^{1,2}, MATIOLO, E.² BROCCHI, E.¹, MONTEIRO, R.²

¹ Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. pauljuarez@hotmail.com

² Centro de tecnologia mineral CETEM. ematiolo@cetem.gov.br

RESUMO

O presente trabalho visa à separação por microflotação dos minerais xenotímio e zirconita usando uma célula *Partridge Smith*. Estudos de concentração prévios a partir de uma amostra de granito albita indicam que na concentração de xenotímio utilizando métodos de concentração gravítica e magnéticos, ocorre também a concentração de zirconita na fração pesada. Medidas de potencial zeta, FTIR e microflotação foram usados com o intuito de entender melhor a resposta desses dois minerais no processo de flotação com ácido octo-hidroxâmico aplicado como coletor de xenotímio.

PALAVRAS-CHAVE: Xenotímio; potencial zeta; ácido octo-hidroxâmico; terras raras; micro flotação; zirconita

ABSTRACT

This work aims at the separation by flotation of the two minerals xenotime and zirconite using a *Partridge Smith* micro flotation cell, since it has been observed from previous studies a trend to concentrate together when using gravity concentration followed by magnetic separation of a weathered albite granite ore. Zeta potential measurements, FTIR and micro flotation, were used in order to better understand the response of these two minerals to octane-hydroxamic acid flotation as a collecting reagent.

KEYWORDS: Xenotime, Zeta potential, octane-hydroxamic acid, rare earths, micro flotation.

1. INTRODUÇÃO

O termo elementos de terras raras refere-se aos quinze elementos metálicos da série dos lantanídeos, juntamente com o Ítrio quimicamente semelhante, e o escândio (Connelly et al., 2005). Esses elementos são tipicamente divididos em dois subgrupos, o subgrupo do cério de elementos de terras raras leves (ETRL), que inclui desde o La até Eu, e o subgrupo do Ítrio que inclui os elementos de terras raras pesadas (ETRP), ou elementos lantanídeos remanescentes que incluem do Gd a Lu, assim como o Ítrio. O escândio quando chamado de elemento de terras raras não está incluído nas classificações de leves nem de pesados. (Angadi et al., 2015; Krishnamurthy e Gupta, 2016).

Embora os depósitos existentes de ETRP apresentem baixo teor de terras raras quando comparados com jazidas de elementos de terras raras leves, os ETRP apresentam maior valor econômico que os ETRL. Enquanto os primeiros apresentam conteúdos relativamente baixos em torno de 1,5% de ETRP, os últimos podem chegar a 8%, porém os ETRP são mais escassos de serem encontrados do que aqueles de ETRL (WATANABE 2014). Os depósitos de xenotímio e lateritas são dos poucos que apresentam conteúdos de ETRP, porém os teores são baixos e estão associados a outros minerais portadores de ETRs.

Das varias alternativas viáveis para a recuperação de minerais portadores de terras raras encontra-se a flotação e separação por processos magnéticos como estagio importante visando à concentração de ETRs. As propriedades magnéticas dos minerais como consequência dos elétrons díspares nos átomos levam à criação de dipolos magnéticos causantes de momento magnético quando aplicado um campo magnético que produz alinhamento do momento que resulta em uma força magnética na partícula (Jordens et al. 2014). A flotação tem sido a tecnologia mais amplamente empregada para produção de concentrados minerais de ferro, fosfato, nióbio, cobre, chumbo, zinco, etc.

O presente trabalho aponta à separação por flotação de dois minerais xenotímio e zirconita dado que eles apresentam uma tendência a se concentrar quando usada uma separação gravítica e magnética do minério. No minério do granito albita estudado foram encontrados além de xenotímio outros minerais portadores de ETR como florcerita, gagarinita e monazita como mostrado nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do concentrado magnético-gravítico Fig. 1.

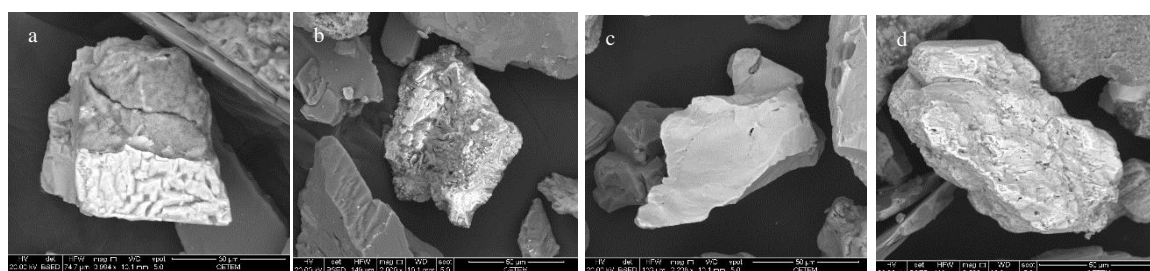


Figura 1. a) Xenotímio b) Florcerita c) Gagarinita, d) monazita.

No nosso estudo em fase inicial pretende-se avaliar a resposta à flotação usando ácido octo-hidroxâmico como coletor de xenotímio. Existem estudos que visam o uso de coletores com base em hidroxamatos quando se refere a óxidos, incluindo pirocloro, cassiterita, rodocrosita e óxidos de cobre, esses óxidos apresentam uma resposta favorável e mais específica à flotação com hidroxamatos. (Hope et al. 2010; Wu and Zhu 2006; Meng et al. 2015; Ni and Liu 2012)

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo de amostras

Amostras de minerais de xenotímio e zircónita foram selecionadas manualmente para o estudo apresentado. Elas foram obtidas da região de Novo Horizonte na Bahia, no caso do xenotímio e classificadas de um concentrado gravimétrico a partir de uma amostra de granito para o caso da zircónita. As amostras foram caracterizadas através de difração de raios-X (DRX) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) acoplado a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As amostras para as medidas de mobilidade eletroforética foram selecionadas a partir de xenotímio natural em grandes cristais e para o caso de zircónita a partir de um concentrado gravimétrico com conteúdo acima de 95%. Estas amostras foram pulverizadas em gral de ágata e peneiradas 100% abaixo de 20 μm , depois lavadas com água Milli-Q até pH 7, logo filtradas em filtro de 0,45 μm e finalmente secas em estufa a 65 C. As amostras foram preparadas no momento para testes de mobilidade eletroforética.

Para os testes de microflotação monofásica em célula *Partridge Smith*, as amostras de xenotímio e zircónita foram cominuídas em gral de ágata sendo a faixa granulométrica utilizada de 45 - 106 μm . As amostras foram pesadas com conteúdo de 100% de xenotímio e 100% de zircónita em separado. As amostras foram condicionadas sob agitação constante com solução de KCl 5 mM como eletrólito de suporte e ácido octo-hidroxâmico como coletor com concentração variável e pH variável. Depois de condicionados e o pH ajustado por 5 min., as suspensões foram transferidas à célula *Partridge Smith* e a flotação foi efetuada por dois minutos com ar na vazão de 100 mL/min. Logo os produtos flutuados e afundados foram secos e pesados.

2.2 Reagentes

Água tipo I de 18,2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ foi usada para o preparo de soluções e reagentes. Para a preparação de ácido octohidroxâmico (OHA) foi utilizado NaOH 1 M para solubilizá-lo seguido de agitação magnética durante 30 min e depois diluição.

Soluções de HCl e KOH nas concentrações 1×10^{-2} , 5×10^{-2} , 1×10^{-3} e 5×10^{-3} M foram preparadas para regular o pH nos testes de mobilidade eletroforética. Para manter a força iônica das soluções utilizou-se KCl na concentração de 1×10^{-3} M nos testes de mobilidade eletroforética e flotação na célula *Partridge Smith*. Todos os reagentes foram de grau analítico e fornecidos pela Vetec Ltda. e pela Sigma Aldrich Brasil.

2.3 Metodologia

Para as medidas de mobilidade eletroforética, utilizou-se um zetâmetro da *Malvern Instruments*, modelo Zetasizer Nano. O potencial zeta foi calculado de acordo com a equação de *Henry* usando-se a aproximação de *Smoluchowski* para soluções aquosas. As amostras foram analisadas por triplicata e a média calculada.

Os minerais para os testes de potencial zeta foram cominuídos abaixo de 20 μm , mantidas sob agitação por 10 minutos em suspensões de $300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ e as concentrações para cloreto de potássio segundo o caso foram mudadas a partir de uma solução 0,1 M para manter a força iônica desejada (Fairthorne et al., 1997). O pH foi ajustado automaticamente em uma unidade de titulação MT2 conectada ao zetâmetro Malvern Nano através de um

computador, com adição automática de base ou ácido (ácido clorídrico e hidróxido de potássio). Os potenciais foram medidos simultaneamente com o pH, com pelo menos 20 interações para alcançar a convergência das medidas.

2.4 Testes de flotação em célula *PartridgeSmith*

Curvas de flotabilidade foram construídas na faixa de pH mostrada usando uma célula *Partridge Smith* de 0,240 dm³. As amostras sintéticas foram cominuidas e peneiradas na faixa de 45-106 µm de tamanho (finos e grossos removidos). As amostras foram condicionadas durante 5 min com coletor ácido octo-hidroxâmico (OHA) e cloreto de potássio e finalmente 1 minuto com agente espumante à base de álcool MIBC. A polpa foi transferida para a célula *Partridge Smith* e ar foi injetado durante cinco minutos a um fluxo de 0,1 dm³min⁻¹. Os produtos flutuado e afundado foram secos e pesados.

Para as análises por FTIR as amostras foram cominuidas abaixo de 20 µm e então condicionadas em uma solução com o coletor OHA por 90 min sob agitação a 300 rpm e 30C, logo foram separadas do líquido em filtro millipore de 0,45 µm sob vácuo e secas em estufa a 65C por duas horas. As amostras retiradas do filtro foram misturadas com KBr e analisadas por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR) em um fotômetro Nicolet 6700 no modo refletância difusa (DRIFTS).

As amostras para MEV-EDX foram separadas na faixa de 20-106 µm e foram aderidas em STUBs com fita dupla face e caracterizadas com tensão de aceleração de 20.000V e distância de trabalho de 11 mm, sendo o recobrimento condutor feito com íons de prata usando deposição com plasma de argônio em alto vácuo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar a qualidade das amostras para os testes de potencial zeta e microflotação foi feita uma análise de difração de raios X, conforme apresentado na Fig. 2. É possível observar que o xenotímio obtido não apresenta outros minerais em concentrações significativas quando comparados com o espectro dois theta teórico (linha vermelha). Uma análise semiquantitativa da amostra por EDX é apresentada na Fig. 3a, bem como a imagem da morfologia do cristal de xenotímio mineral como recebido usando MEV por retro espalhamento Fig. 3b.

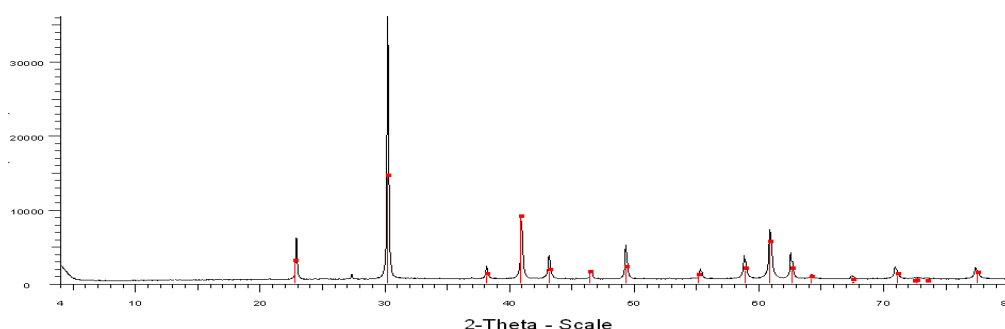


Figura 2. Caracterização por DRX de Xenotímio.

Os resultados das medidas de potencial zeta no xenotímio puro apresentam um ponto isoelétrico em torno de pH 3,60 e potencial negativo acima de esse valor de pH. Os resultados ainda mostram valores consistentes com outras medidas de potencial para esse mineral obtido por outros pesquisadores na literatura conforme mostrado na Fig. 4.

Element	wt. %
Yttrium	37,87
Oxygen	23,97
Phosphorus	19,85
Dysprosium	7,02
Erbium	2,94
Gadolinium	2,93
Terbium	1,79
Ytterbium	1,70
Holmium	1,38

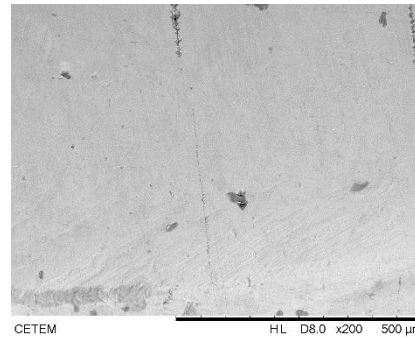


Figura 3. Esquerda (a) análise por EDX do xenotímio. Direita (b) Imagem de retro espalhados-MEV.

Após a interação com o coletor OHA pode-se observar que o ponto isoelétrico é deslocado para um valor de pH mais baixo, em torno de 3,40, tanto em concentrações de 1×10^{-4} M quanto em concentrações maiores. Isto indicaria uma adsorção química do coletor dado que ele apresenta comportamento aniônico e o potencial inicial de xenotímio é majoritariamente negativo acima do pH 3,60 e se torna ainda mais negativo com o coletor.

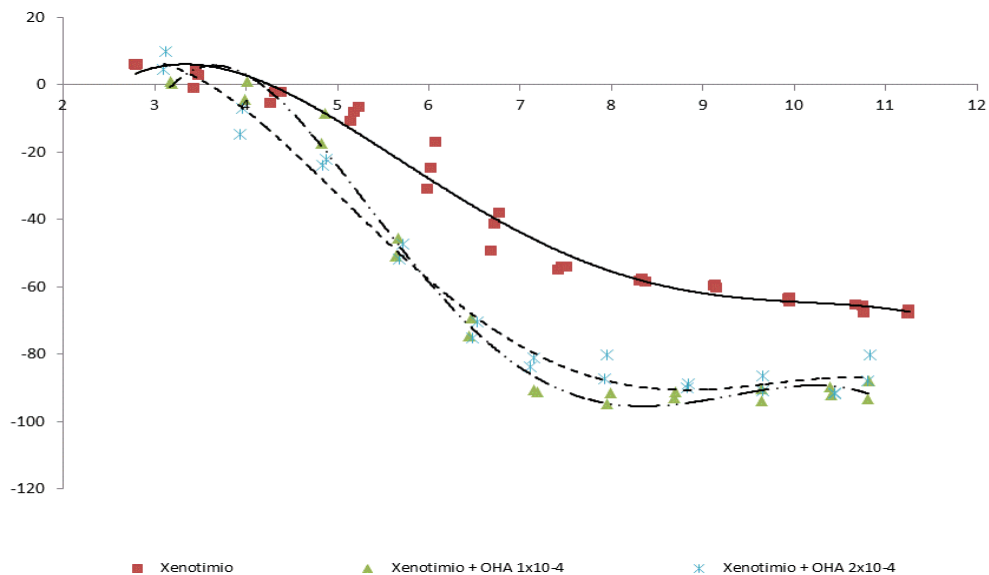


Figura 4. Potencial zeta do xenotímio com concentração de ácido octo-hidroxâmico variável, o ponto isoelétrico move-se abaixo do pH 3.40 a partir do pH 3.60 (potencial mais negativo)

A curva do potencial zeta para a zirconita é apresentada na Fig. 5. Pode se observar que o ponto isoelétrico encontra-se em torno de pH 3,40 valor concordante com o encontrado na literatura (Abeidu 1972). Na presença do coletor avaliado OHA este muda o ponto isoelétrico para valores de pH em torno de 3,3. Tanto em concentrações de 1×10^{-4} M quanto em concentrações de 5×10^{-4} M o deslocamento de toda a curva é em direção a valores levemente mais negativos de pH o que pode indicar uma adsorção química do coletor dado que ele é aniônico e o potencial da zirconita pura é maiormente negativo.

Os resultados de flotabilidade a partir dos resultados dos testes de microflotação do xenotímio com OHA em célula *Partridge Smith* são apresentados na Fig. 6. Observa-se um efeito crescente na recuperação a partir de baixas concentrações de coletor, desde 0,05 mM correspondendo a 55% de recuperação até uma concentração de 0,7 mM com um máximo de em torno de 92%. Uma maior concentração de coletor não apresenta mudanças significativas na recuperação no flutuado. Os valores de pH avaliados encontram-se entre 6,5 e 8,2 para concentração de coletor variável.

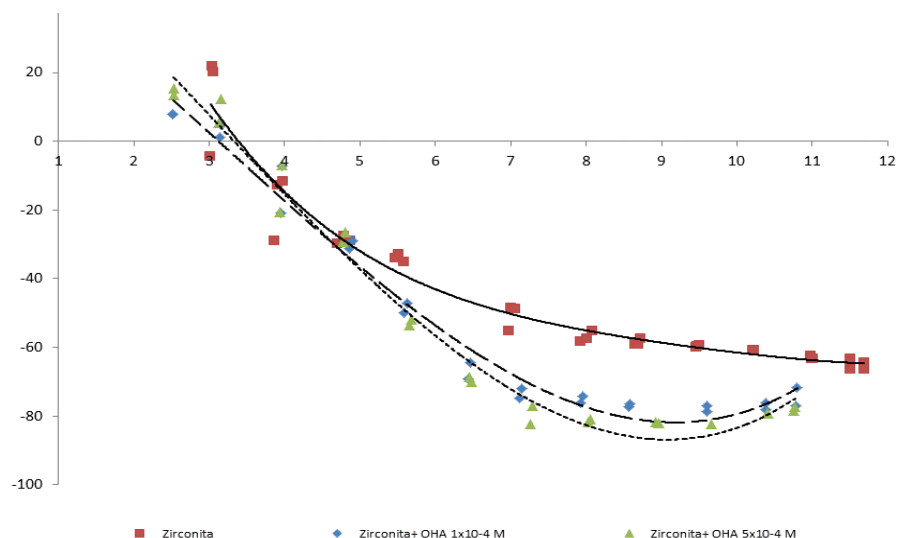


Figura 5. Potencial zeta da zirconita com ácido octo-hidroxâmico variável, o ponto isoelétrico se desloca para pH 3.30 a partir do pH 3.40 inicial.

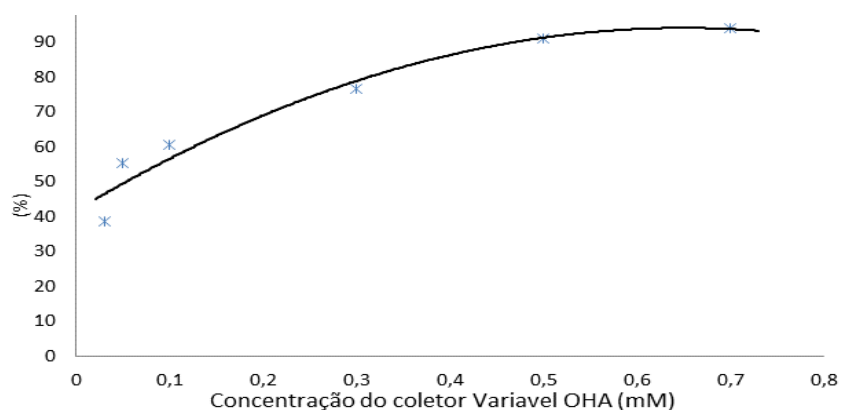


Figura 6. Recuperação Xenotímio na célula Partridge Smith em diferentes concentrações (OHA).

Os resultados da avaliação da flotabilidade com pH variável e concentração fixa de OHA estão apresentados na Fig. 7. Observam-se maiores recuperações em valores de pH entre 8 e 10 que podem estar associados ao pKa em torno de 9 do ácido octo-hidroxâmico.

A espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) do OHA apresenta vibrações a serem observadas em diversos números de onda característicos no reagente usado, algumas delas no número de onda de 3008 para o grupo NH, 2924 do grupo CH₂, 1720 para o grupo C=O e 1568 para os grupos C-N e 1460 e 1425 para vibrações de estiramento simétrico dos grupos CH₃ e CH₂.

Interações desses grupos, portanto são encontradas quando realizados processos de adsorção a diferentes concentrações de coletor e caracterizados qualitativamente por FTIR. Tanto em xenotímio quanto em zirconita foram encontradas interações dos grupos funcionais com a amostra nos espectros estudados (**Figura 8**). Os espectros obtidos da amostra de xenotímio pura, só coletor, e da interação amostra-coletor podem ser observados. As interações do coletor com a amostra podem ser observadas nos números de onda 3008 e 2924 infere-se que existe adsorção do coletor em esses números de onda. Interações em 1539 e 1568 são encontradas na amostra adsorvida com OHA. Resultados

semelhantes e crescentes com o aumento da concentração do ácido octo-hidroxâmico para 0,2 mM.

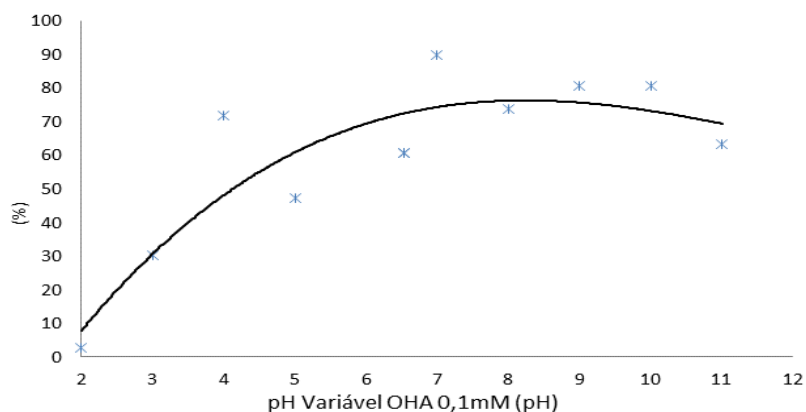


Figura 7. Recuperação Xenotímio em célula Partridge Smith com concentração (OHA) constante e pH Variável.

Já na amostra de zirconita nas mesmas condições, interações desses grupos funcionais foram encontradas da mesma forma, porém alguma interação como em 1720 não é observada ou acredita-se que as interações sejam menos intensas. Essa pequena diferença pode explicar porque a flotação diferenciada acontece em condições iguais favoráveis para o xenotímio, como mostrado na Fig. 9. Da mesma forma, há uma menor adsorção quando avaliada uma concentração menor de coletor OHA.

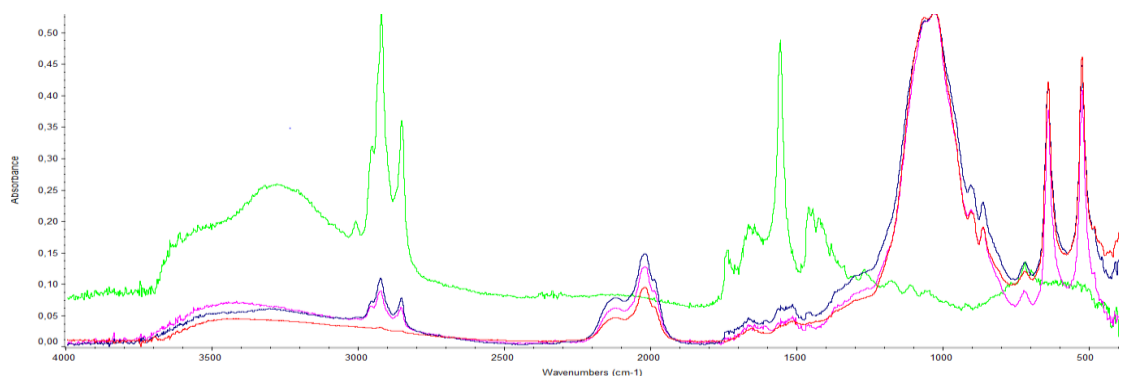


Figura 8. FTIR da adsorção do coletor OHA $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ e $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ no xenotímio
-- OHA, -- Amostra pura, -- Amostra + coletor OHA $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, -- Amostra + coletor $2 \times 10^{-4} \text{ M}$

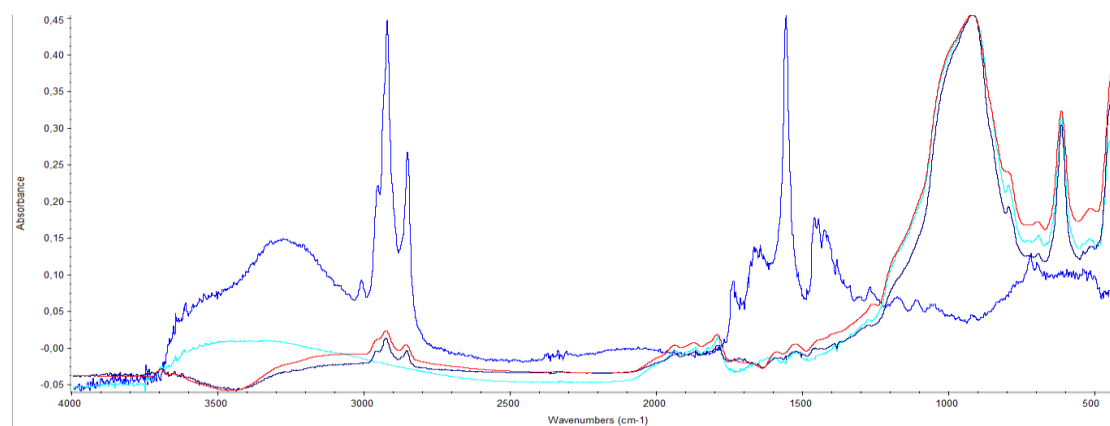


Figura 9. FTIR da adsorção do coletor OHA $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ e $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ na Zirconita
-- Amostra pura, -- OHA, -- Amostra + coletor OHA $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, -- Amostra + coletor $2 \times 10^{-4} \text{ M}$

4. CONCLUSÕES

Segundo as medidas de potencial zeta, uma maior adsorção do coletor de OHA é sugerida em valores de pH menores que 5, dado que nessa região do pH o potencial zeta é reduzido e a adsorção do coletor à superfície mineral é favorecida, esse efeito é produzido principalmente pela compressão da dupla camada eléctrica no xenotímio e nos minerais da ganga como a zirconita. O mecanismo de adsorção do coletor (OHA) sugere ser química na superfície do xenotímio. Os estudos de micro flotação mostram uma maior eficiência na concentração de xenotímio na faixa de pH de 7 a 8. A concentração por flotação mostra bons resultados em torno de 0,5-0,7 mM de coletor, mas essa concentração pode mudar dado que ela depende da porcentagem de sólidos e do consumo do reagente relacionado à área de superfície do mineral quando realizada a flotação em bancada.

A partir dos testes de flotação em célula *Partridge Smith* e usando os resultados de FTIR pode-se inferir que haverá uma adsorção preferencial ou maior do coletor na superfície do xenotímio do que na zirconita devido a uma interação mais intensa do coletor com a superfície mais reativa do fosfato de Ítrio em geral e as bandas de absorbância mais compridas mostrados nos resultados do FTIR.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao DEQM da PUC-Rio pelo apoio, essencial para o desenvolvimento do trabalho. Ao CNPQ pelo apoio financeiro e ao CETEM pela infraestrutura física e o suporte técnico para a realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- Abeidu, A.M. 1972. "The Separation of Monazite from Zircon by Flotation." *Journal of the Less Common Metals* 29 (2): 113–19. doi:10.1016/0022-5088(72)90181-6.
- Hope, G.A., R. Woods, G.K. Parker, A.N. Buckley, and J. McLean. 2010. "A Vibrational Spectroscopy and XPS Investigation of the Interaction of Hydroxamate Reagents on Copper Oxide Minerals." *Minerals Engineering* 23 (11–13). Pergamon: 952–59. doi:10.1016/J.MINENG.2010.03.012.
- Jordens, Adam, Richard Sheridan, Neil Rowson, and Kristian Waters. 2014. "Processing a Rare Earth Mineral Deposit Using Gravity and Magnetic Separation." *Minerals Engineering* 62 (July). Pergamon: 9–18. doi:10.1016/J.MINENG.2013.09.011.
- Meng, Qingyou, Qiming Feng, Qing Shi, and Leming Ou. 2015. "Studies on Interaction Mechanism of Fine Wolframite with Octyl Hydroxamic Acid." *Minerals Engineering* 79 (August). Pergamon: 133–38. doi:10.1016/J.MINENG.2015.05.015.
- Ni, Xiao, and Qi Liu. 2012. "The Adsorption and Configuration of Octyl Hydroxamic Acid on Pyrochlore and Calcite." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 411 (October). Elsevier: 80–86. doi:10.1016/J.COLSURFA.2012.07.005.
- WATANABE, Yasushi. 2014. "Challenges for the Production of Heavy Rare Earth Elements from Hard Rocks." *International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources* 20 (2). The Society of Materials Engineering for Resources of Japan: 113–17. doi:10.5188/ijsmr.20.113.
- Wu, X.Q., and J.G. Zhu. 2006. "Selective Flotation of Cassiterite with Benzohydroxamic Acid." *Minerals Engineering* 19 (14): 1410–17. doi:10.1016/j.mineng.2006.02.003.