

SEPARAÇÃO DE XENOTIMA E ZIRCONITA SUBMETIDOS A DIVERSOS PRÉ-TRATAMENTOS SUPERFICIAIS

Isabella B. Scorzelli e Maurício L. Torem
Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC/Rio
Rua Marquês de São Vicente, 225, Gávea, 22453-900, Brasil, FAX:021-511-2196

ABSTRACT

This paper presents the study of selectivity of xenotime (YPO_4) and zircon (ZrSiO_4) minerals, pre-treated with acids, from a middling containing 90% xenotime and 10% zircon produced in the cassiterite pilot plant by Paranapanema Group.

Zeta potencial and microflotation studies were conducted using fatty acids and amine acetate.

The superficial pre-treatment affects the electrokinetical behavior of the xenotime and zircon minerals. In the case of non-treated xenotime and zircon minerals the value of isoelectric point (IEP) correspond to a pH value around 4.5 and 4.7, respectively. The pre-treatment with HCl shifted the IEP of xenotime and zircon to pH= 3.3 and 3.6, respectively. On the other hand, the pre-treatment of HNO_3 shifted only the IEP of zircon to pH= 3.6.

Small ranges of slight selectivity between xenotime and zircon pre-treated with HCl and HNO_3 were observed using fatty acids, however presenting a lower xenotime/zircon ratio in comparison to the original middling

In the presence of acetate amine, no selectivity was observed between these minerals.

RESUMO

Estudos de seletividade foram realizados com os minerais xenotima (YPO_4) e zirconita (ZrSiO_4), submetidos à pré-tratamentos com HCl e HNO_3 , a partir de um misto de grãos contendo 90% de xenotima e 10% de zirconita produzidos no processo de concentração de cassiterita procedente da mina de Pitinga (AM), pertencente ao Grupo Paranapanema S.A.

Foram realizados estudos de microflotação e de potencial zeta utilizando ácidos graxos e acetato de amina.

Foi verificado que os pré-tratamentos superficiais afetam o comportamento eletrocinético da xenotima e zirconita. No caso da xenotima e zirconita não tratadas o valor do PIE correspondeu à 4,5 e 4,7, respectivamente. O pré-tratamento com HCl deslocou o valor do PIE da xenotima e zirconita para o valor de pH= 3,6 e 3,3, respectivamente. Enquanto que o pré-tratamento com HNO_3 deslocou somente o PIE da zirconita para pH= 3,6.

Faixas de moderada seletividade entre os minerais pré-tratados com HCl e HNO_3 foram observados em presença de ácidos graxos, entretanto produtos melhores que o misto não foram obtidos. Nenhuma faixa de seletividade entre a xenotima e zirconita foi encontrada em presença de acetato de amina.

Palavras-chave: xenotima; zirconita; flotação; potencial zeta; pré-tratamento superficial.

INTRODUÇÃO

Os minerais portadores de terras raras, tais como, bastnaesita $[(Ce,La)CO_3F]$, xenotima (YPO_4) e monazita $[(Ce,La)(PO_4)_2]$, geralmente apresentam complexa mineralogia, como também se encontram associados à minerais que possuem propriedades semelhantes. Devido a este fator, a flotação seletiva dos minerais portadores de terras raras é pouco praticada industrialmente.

A literatura [1, 2, 3] mostra que apesar de haver um aumento significativo na demanda de ETR, poucos estudos vêm sendo realizados visando um maior conhecimento da caracterização dos minerais portadores de terras-raras (TR) e a compreensão dos aspectos básicos de seletividade destes minerais por flotação. Somente a bastnaesita tem sua concentração realizada por flotação, as demais, monazita e xenotima, são obtidas como subprodutos de separações eletrostática e magnética.

No Brasil, a xenotima encontrada na mina de Pitinga (AM), pertencente ao Grupo Paranapanema S.A., é originária de um depósito primário (tipo elúvio) de cassiterita [4]. A exploração deste mineral, em planta piloto, utiliza processos gravimétricos e separações eletrostática e magnética. Ao final do processo, obtém-se os seguintes concentrados: cassiterita (60-70% Sn), zirconita (40% Zr), xenotima (20% Y), Nb-Ta (40% Nb_2O_5 e 4% Ta_2O_5) e um misto que contém, basicamente, xenotima (90%) e zirconita (10%).

Devido a grande similaridade das propriedades superficiais da xenotima e zirconita da mina de Pitinga (AM), o Grupo Paranapanema S.A. ainda não conseguiu desenvolver um processo de separação adequado a estes minerais. Desde o início da exploração de cassiterita, o misto de xenotima e zirconita vêm sendo acumulado, esperando o desenvolvimento de uma tecnologia apropriada que resolva o problema de seletividade destes minerais.

Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo estudar a seletividade da xenotima em relação ao seu mineral associado zirconita, submetidos à pré-tratamentos superficiais com HCl e HNO₃ buscando obter um melhor aproveitamento da reserva de itrio e de elementos de terras-raras pesados da mina de Pitinga (AM).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras de xenotima, provenientes do processo de concentração de cassiterita da mina de Pitinga (AM), foram selecionadas por catação manual em microscópio estereoscópio WILD M5A, a partir da amostra do misto de grãos de xenotima (90%) e zirconita (10%) de fração granulométrica -600+212 μ m. Por outro lado, devido a quantidade de zirconita catada no misto de grãos não ser suficiente para a realização de todos os ensaios de potencial zeta e de microflotação, optou-se por utilizar a amostra de zirconita pura na fração granulométrica -208+44 μ m.

Ambas as amostras foram cominuídas à seco, em grau de ágata, obtendo-se, a fração -212+106 μ m e -75+45 μ m, a serem utilizadas em ensaios de microflotação e potencial zeta, respectivamente.

Estes minerais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), análise química por plasma (ICP), microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva de raios-X (MEV/EDS) e microscopia ótica (MO). Comparando as análises de zirconita pura com a zirconita catada no misto de grãos, chegou-se a conclusão que ambas as zirconitas possuíam as mesmas propriedades e composição química.

A caracterização revelou a presença de microinclusões de torita (na xenotima e zirconita) e de minerais de ferro, tais como magnetita, hematita e/ou goetita (somente na zirconita) difíceis de serem liberados em granulometria adequada para os estudos de microflotação.

As alíquotas foram tratadas com ácido clorídrico concentrado (HCl) e ácido nítrico concentrado (HNO₃).

O pré-tratamento [5, 6, 7] consistiu na lavagem dos minerais com os reagentes citados anteriormente, à frio, na vazão de 20 ml/g de mineral durante 30 minutos. Em seguida, foi retirado o sobrenadante, após tempo suficiente para a sedimentação. O material foi filtrado em cadinho filtrante (porosidade 4) e lavado com água destilada/deionizada. Esta lavagem foi terminada quando a condutividade da água de lavagem se tornou constante. A amostra foi secada em estufa de 60°C.

Os testes de potencial zeta foram realizados em aparelho microeletroforético “Mark II” de fabricação inglesa Rank Brothers, em montagem segundo célula plana, utilizando amostras de xenotima e zirconita na fração granulométrica -75+45µm. Todas as medidas foram realizadas a 25°C ± 0,2°C. Os testes de microflotação foram realizados em tubo de Hallimond modificado, utilizando nitrogênio “super seco” como fase gasosa e amostras na fração granulométrica de -212+106µm. A metodologia experimental é descrita com detalhes por Scorzelli [8].

O ajuste do pH foi feito utilizando ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de potássio (KOH), ambos de pureza analítica.

Os coletores empregados neste trabalho tinham as seguintes características:

- Ácido oléico (AOI): C₁₈H₃₃O₂Na - PM=282,42; produzido pela Riedel S.A;
- DPI-6256: mistura de ácido oléico/linoléico; produzido pela Allied Colloids;
- Flotigam T-2AB: acetato de amina - PM= 323-345; produzido pela Hoechst

A fim de realizar uma análise comparativa dos minerais com o objetivo de buscar possíveis regiões de seletividade, as condições adotadas nos ensaios de microflotação foram as mesmas para a xenotima e zirconita.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O pré-tratamento com HCl e HNO₃ foi utilizado com o objetivo de limpar a superfície dos minerais ou solubilizar as microinclusões de torita e óxidos de ferro identificadas pelas análises em MO e MEV/EDS.

A Figura 1 mostra as curvas de potencial zeta em função do pH em presença de 10⁻³ moles.dm⁻³ de KCl para a xenotima não tratada ou submetida aos pré-tratamentos com HCl e com HNO₃. Estes resultados estão de acordo com a literatura [9, 10, 11].

O pré-tratamento com HCl deslocou o ponto isoeletrico (PIE) de pH=4,5 (xenotima não tratada) para 3,7.

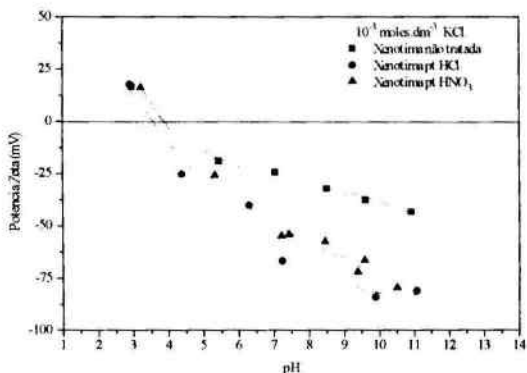


Figura 1: Variação de potencial zeta em função do pH para a xenotima não tratada e submetida à pré-tratamento com HCl e com HNO₃. Eletrólito indiferente 10⁻³ moles.dm⁻³ KCl.

A Figura 2 mostra as curvas de potencial zeta em função do pH em presença de 10⁻³ moles.dm⁻³ KCl para a zirconita não tratada ou submetida à pré-tratamentos com HCl e com HNO₃. O PIE da zirconita está em torno de 4,7 e está de acordo com as observações feitas por Jiaying et al [12], Pavez

[13] e Dixit et al. [14]. Da mesma forma que a xenotima (Figura 1), ambos os tratamentos alteram as curvas de potencial zeta da zirconita deslocando o PIE para esquerda.

Comparando as Figuras 1 e 2, pode-se observar que o comportamento eletrocinético da xenotima e zirconita, não tratada e pré-tratada, é muito similar.

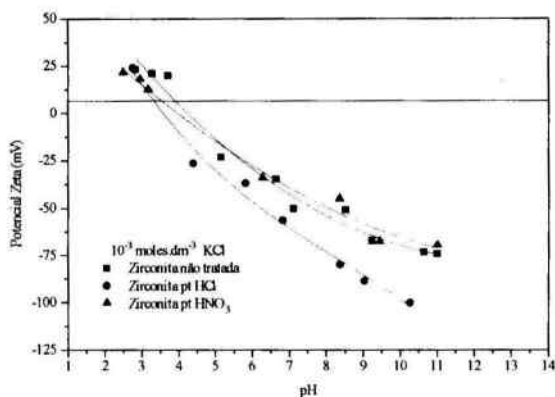


Figura 2: Variação de potencial zeta em função do pH para a zirconita não tratada e submetida à pré-tratamento com HCl e com HNO₃. Eletrólito indiferente 10⁻³ moles dm⁻³ KCl.

Para ambos os minerais, o deslocamento observado nas curvas de potencial zeta está relacionado com a remoção de cátions metálicos da superfície dos minerais. Por outro lado, a presença de torita e de outras inclusões menores não causou nenhuma mudança significativa nas curvas de potencial zeta, quando comparadas com outras curvas de xenotima e zirconita [9,11, 13, 14] estudadas.

No intuito de identificar faixas de seletividade, uma análise comparativa das curvas de flotabilidade da xenotima e zirconita não tratadas e pré-tratadas superficialmente com HCl e com HNO₃ foram realizadas.

As Figuras 3 e 4 apresentam as curvas de flotabilidade da xenotima e zirconita pré-tratadas com HCl na presença de ácido oléico ($8,4 \text{ mg.dm}^{-3}$) e DP1-6256 ($12,5 \text{ mg.dm}^{-3}$), respectivamente. Pode-se observar que, com o ácido oléico, em torno de $\text{pH}=2,5$, a flotabilidade da xenotima é aproximadamente de 11,8 %, enquanto a zirconita tem flotabilidade por volta de 88,2 % (Figura 3). Em presença de DP1-6256 (Figura 4), a flotabilidade da xenotima está em torno de 23,1 % e a zirconita tem flotabilidade em torno de 76,9 %.

Em presença de ácido oléico, verifica-se que a flotabilidade máxima (91,7%) da xenotima pré-tratada com HCl (Figura 3) está em torno de $\text{pH}= 8,5$. Comparando esta curva com a Figura 1, observa-se que este pico pode estar relacionado a adsorção específica entre as espécies de ácido oléico e os sítios metálicos. Recentemente, Ta-Wui Cheng [9] sugeriu que a flotabilidade (90%) da xenotima em presença de 5×10^{-6} moles. dm^{-3} de oleato de sódio em pH em torno de 7,0, está relacionada a adsorção específica. Por outro lado, Wakamatsu [10] observou dois picos (pH em torno de 4,0 e 7,5) de flotabilidade da xenotima em presença de $2,5 \times 10^{-5}$ Kg.dm^{-3} de oleato de sódio. Este autor sugeriu mecanismos de adsorção eletrostática e específica para o primeiro e segundo pico, respectivamente.

Através do diagrama de distribuição das espécies oleato [11, 12], pode-se verificar que a alta flotabilidade da xenotima e zirconita pré-tratadas com HCl pode estar relacionada com a adsorção específica das espécies RCOO^- ($\text{pH} \geq 7,4$) nos sítios metálicos. Por outro lado, o patamar observado entre $\text{pH}= 2,0$ e 7,4 podem estar relacionados com a adsorção específica das espécies $\text{RCOOH}(l)$ nos sítios metálicos da zirconita.

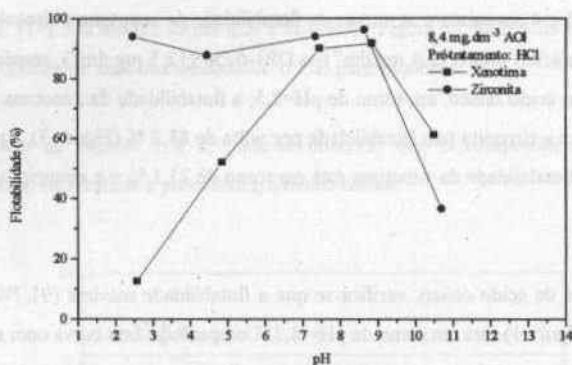


Figura 3: Curvas de flotabilidade da xenotima e zirconita pré-tratadas com HCl em função do pH em presença de 8,4 mg.dm⁻³ de ácido oléico (AOI).

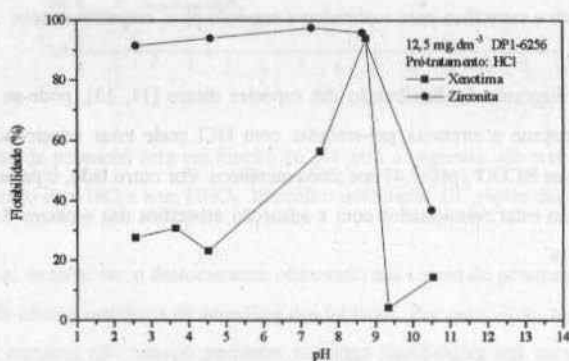


Figura 4: Curvas de flotabilidade da xenotima e zirconita pré-tratadas com HCl em função do pH na presença de 12,5 mg.dm⁻³ de DP1-6256.

Já em presença de DP1-6256, a xenotima pré-tratada com HCl (Figura 4) apresenta dois picos de máxima flotabilidade (pH em torno de 3,5 e pH em torno de 9,0). Comparando esta curva com a Figura 1, pode-se observar que o primeiro pico (pH em torno de 3,5) pode ser atribuído à adsorção eletrostática. Por outro lado, em pH em torno de 9,0, os resultados eletrocinéticos mostram que a carga de superfície é negativa, indicando adsorção específica do coletor. A flotabilidade máxima da zirconita (97,6%) é encontrada em pH entre 7,0 e 9,0, onde os estudos eletrocinéticos sugerem mecanismos de adsorção específica.

Por outro lado, para a xenotima e zirconita pré-tratadas com HNO₃, as curvas de flotabilidade em presença de 8,4 mg.dm⁻³ de ácido oléico (Figura 5) e de 12,5 mg.dm⁻³ de DP1-6256 (Figura 6), mostram que, na presença de ácido oléico e em pH= 2,5, a xenotima tem flotabilidade na ordem de 15,9% e a zirconita flotabilidade de 84,1%. Enquanto que, na presença de DP1-6256 e em pH= 4,5, a flotabilidade da xenotima e da zirconita está em torno de 16,7% e 83,3%, respectivamente.

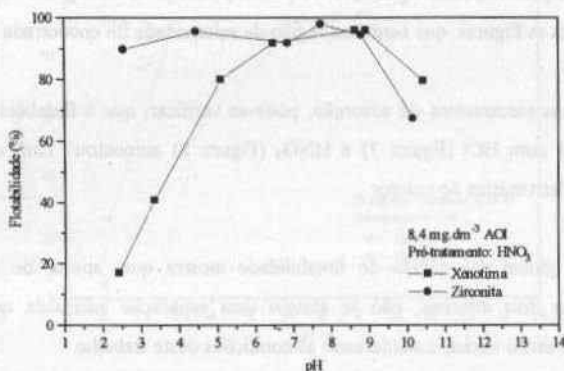


Figura 5: Curvas de flotabilidade da xenotima e zirconita pré-tratadas com HNO₃ em função do pH na presença de 8,4 mg.dm⁻³ de ácido oléico(AOI).

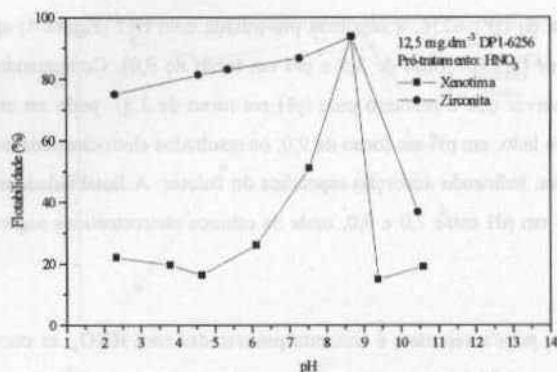


Figura 6: Curvas de flotabilidade da xenotima e zirconita pré-tratadas com HNO_3 em função do pH na presença de $12,5 \text{ mg dm}^{-3}$ de DP1-6256.

As Figuras 7 e 8 mostram as curvas de flotabilidade da xenotima e zirconita pré-tratadas com HCl e com HNO_3 , respectivamente, em função do pH na presença de 25 mg dm^{-3} de Flotigam T-2AB. Observa-se, em ambas as Figuras, que nenhuma região de seletividade foi encontrada.

Em relação aos mecanismos de adsorção, pode-se verificar, que a flotabilidade da xenotima e zirconita pré-tratadas com HCl (Figura 7) e HNO_3 (Figura 8) aumentou com o aumento do pH, indicando adsorção eletrostática do coletor.

Uma análise global das curvas de flotabilidade mostra que, apesar de estreitas faixas de seletividade, entre os dois minerais, não se atingiu uma separação adequada que permitisse uma qualidade superior ao misto inicial, considerando as condições deste trabalho.

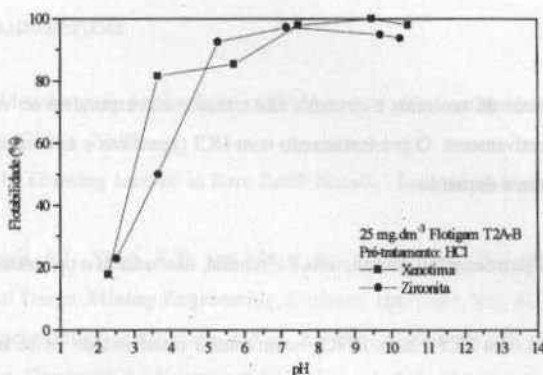


Figura 7: Curvas de flotação da xenotima e zirconita pré-tratadas com HCl em função do pH na presença de 25 mg.dm⁻³ de Flotigam T-2AB.

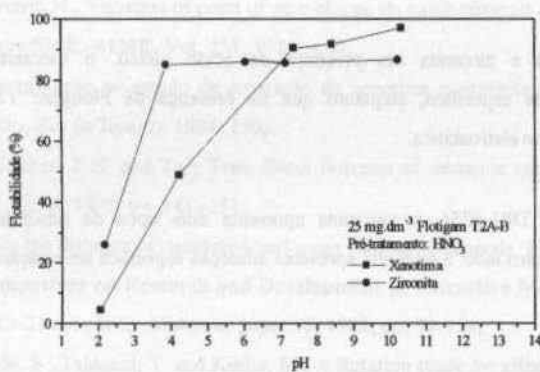


Figura 8: Curvas de flotação da xenotima e zirconita pré-tratadas com HNO₃ em função do pH na presença de 25 mg.dm⁻³ de Flotigam T-2AB.

CONCLUSÕES

- Os pontos isoeletrônicos da xenotima e zirconita não tratadas correspondem ao valor de pH em torno de 4,5 e 4,7, respectivamente. O pré-tratamento com HCl (xenotima e zirconita) e HNO₃ (zirconita) deslocam o P_{IE} para a esquerda.
- O comportamento eletrocinético da xenotima e zirconita, não tratada e pré-tratada, é muito similar.
- Os pré-tratamentos com HCl e com HNO₃ mostraram a possibilidade de se ter estreitas faixas de seletividade em pH em torno de 2,5, somente em presença de ácido oléico e DP1-6256. Ainda assim, a seletividade encontrada não gerou um produto melhor que o misto original.
- Nenhuma faixa de seletividade foi encontrada entre a xenotima e zirconita quando da utilização de Flotigam T-2AB.
- Para a xenotima e zirconita em presença de ácido oléico, o mecanismo de adsorção é predominantemente específico, enquanto que na presença de Flotigam T2A-B, a adsorção é predominantemente eletrostática.
- Em presença de DP1-6256, a xenotima apresenta dois tipos de adsorção (específica e não específica). Por outro lado, a zirconita apresenta adsorção específica em relação a este coletor.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Grupo Paranapanema S.A. pelo fornecimento de amostras e pelas análises químicas realizadas em seus laboratórios e ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kilbourn, B.T., Metallurgical Applications of Yttrium and the Lanthanides, **Journal of Metals**, Vol 40, nº 5, May 1988, p. 22-25;
2. Bautista, R.G., The Growing Interest in Rare Earth Metals, **Journal of Metals**, Vol 40, nº 5, May 1988, p. 21;
3. Vijayan, S., Melnyk, A.J., Singh, R.D. and Nuttal, K., Rare Earths: Their Mining, Processing and Growing Industrial Usage, **Mining Engineering**, Littleton, Jan. 1989, Vol. 41, nº 1, p. 13 -18;
4. Silva, M.M., Caracterization et valorization d'un minerai de xenotime par voi hydrometallurgique, **Thèse du Docteur**, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, 1991, 289 p.;
5. Fuerstenau, M.C., Somasundaran, P. & Fuerstenau, D.W., Metal ion hydrolysis and surface charge in beryl flotation, **Trans Inst. Mining Metallurgy, Section C**, 1965, p.381;
6. Kulkarni, R.D. & Somasundaran, P., Effect of pretreatment on electrokinetic properties of quartz, **Int. Journal Mineral Processing**, Vol. 4, 1977, p. 89;
7. Smith, R.W. & Trivardi, N., Variation of point of zero charge on oxide minerals as a function of aging time in water, **Trans SME.-AIME**, Vol. 255, 1974, p.69,
8. Scorzelli, I.B., Contribuição ao estudo de separação da xenotima e zirconita por flotação, **Tese de mestrado**, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 1994, 150p.
9. Ta-Wui Cheng, Holthan, P.N. and Tam Tran, Froth flotation of monazite and xenotime, **Minerals Engineering**, Vol. 6, nº4, 1993, pp. 341 -351;
10. Wakamatsu, T., On the flotation of cassiterite and some rare-earth minerals. In: **Proceedings of the Internacional Symposium on Research and Development in Extractive Metallurgy of Tin and Related Metals**, 15-21 oct., Ipoh, Malaysia, paper 15, 1988, pp. 99-114;
11. Harada, T.; Owada, S.; Takiuchi, T. and Kurita, M.; A flotation study for effective separation of the heavy minerals sands, In: **XVIII International Mineral Processing Congress**, Sydney, 23-28 May 1993, p. 1017-1024;
12. Jiaying, T., Baoqi, S.; Zhengbing, C. and Weuguang, Study on a new technology of separating seabeach placer with mixed collectors, In: **XVIII International Mineral Processing Congress**, Sydney, 23-28 May 1993, p. 1025-1030;

13. Pavez, O. , Flotação de minerais portadores de terras raras, **Tese de doutorado**, UFMG, Junho 1993, 362p.;
14. Dixit, S.G., Biswas, A.K., Studies on zircon-sodium oleate flotation system: 1- solid-liquid interfacial parameter., **Trans. Inst. metall. (Section C: Mineral process. Extr. Metall.)**, London, V. 82, 1973, p. C140-C-144.