

AVALIAÇÃO DO USO DE ÁCIDO OCTO-HIDROXÂMICO COMO COLETOR EM MICROFLOTAÇÃO DE XENOTÍMIO

EVALUATION OF THE USE OF OCTYL-HYDROXAMIC ACID AS A COLLECTOR IN XENOTIME MICROFLOTATION

Rafael Santos Monteiro

Aluno de Graduação da Química Industrial 6º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM: agosto de 2019 a julho de 2020
rsmonteiro@eq.ufrj.br

Elves Matiolo

Orientador, Engenheiro de Minas, D.Sc.
ematiolo@cetem.gov.br

Paul Juárez Soto

Co-orientador, Engenheiro de Materiais, M.Sc.
pauljuarez@hotmail.com

RESUMO

O xenotímio (YPO₄) é um dos poucos minerais portadores de elementos terras raras pesadas (ETRPs) e por essa razão é considerado estratégico devido as principais aplicações para o ítrio, disprósio, érbio e itérbio contidos no mineral, tais como: ímãs permanentes, baterias e diagnóstico por imagens. O Brasil possui cerca de 19% das reservas mundiais de minérios de ETRs, sendo em sua maioria leves (ETRLs). O país tem feito investimentos em PD&I para desenvolvimento do setor e o estudo de novas técnicas que auxiliem na criação de tecnologias para maior aproveitamento de todo o potencial mineral brasileiro, fundamentais para o desenvolvimento desta indústria. A flotação é a tecnologia mais empregada no mundo na concentração de diversos minérios, tais como ferro, nióbio e fosfato. Entretanto, a literatura técnica referente a flotação de ETR é escassa, em especial para a flotação do xenotímio. Este trabalho teve por objetivo avaliar a adsorção do coletor, ácido octo-hidroxiâmico (OHA), na superfície do xenotímio e da zirconita (ganga), e avaliar a flotabilidade desses minerais. Foram realizadas medidas de potencial zeta com o xenotímio e a zirconita e ensaios de microflotação em célula *Partridge-Smith*. O ponto isoelétrico obtido em testes de potencial zeta para zirconita e xenotímio sem coletor foram pH 3.40 e pH 3.60, respectivamente. O coletor foi capaz de deslocar o potencial para valores mais negativos, aumentando as cargas na superfície, e evidenciando a natureza química do mecanismo de adsorção. Durante a microflotação o xenotímio apresentou elevada flotabilidade, principalmente em pH 7.5-9.5, apresentando resultados entre 70-80% de flotabilidade, e em concentrações do coletor entre 0.5 mM e 0.7 mM houve a flotação de mais de 90% do xenotímio.

Palavras-chave: Xenotímio, microflotação, potencial zeta, zirconita, ácido octo-hidroxiâmico, ETRs.

ABSTRACT

Xenotime (YPO₄) is one of the few minerals that carry heavy rare earth elements (ETRPs) and for this reason it is considered strategic due to the main applications for yttrium, dysprosium, erbium and ytterbium contained in the mineral, such as: permanent magnets, batteries and diagnostic imaging. Brazil has about 19% of the world reserves of ETR ores, most of them are light (ETRLs). The country has made investments in RD&I for the development of the sector and the study of new techniques that assist in the creation of technologies to make better use of all the Brazilian potential for minerals, which are fundamental for the development of this

industry. Flotation is the most used technology in the world in the concentration of several ores, such as iron, niobium and phosphate. However, the technical literature on ETR flotation is scarce, especially for xenotime flotation. This work aimed to evaluate the adsorption of the collector, octyl-hydroxamic acid (OHA), on the surface of xenotime and zirconite (gangue), and to evaluate the flotability of these minerals. Zeta potential measurements were made with xenotime and zirconite and micro-flotation assays in a Partridge-Smith cell. The isoelectric point obtained in zeta potential tests for zirconite and xenotime without collector were pH 3.40 and pH 3.60, respectively. The collector was able to shift the potential to more negative values, increasing the charges on the surface, and showing the chemical nature for the adsorption mechanism. During micro-flotation, xenotime showed high flotability, mainly at pH 7.5-9.5, showing results between 70-80% of flotability, and at collector concentrations between 0.5 mM and 0.7 mM there was flotation of more than 90% of xenotime.

Keywords: Xenotime, micro-flotation, zeta potencial, zirconite, octyl-hydroxamic acid, rare earths.

1. INTRODUÇÃO

As reservas globais de minérios de elementos de terras raras (ETR) são dadas como 120 milhões de toneladas de óxidos de terras raras. Destas reservas, 44 milhões de toneladas pertencem à China (37%) e 22 milhões de toneladas são brasileiras (19%) (USGS, 2019). Sendo as principais reservas no Brasil em forma de complexos alcalino-carbonatíticos, como o caso de Araxá (MG) e Catalão (GO), e nestas há a presença predominante de ETRLs, como a monazita. O xenotímio é mais comumente encontrado associado a *placers* como é observado na mina do Pitinga (AM) (LOUREIRO, 2013).

Embora as ocorrências de ETR no Brasil sejam numerosas e indicativas de grandes volumes, existe a necessidade de um esforço significativo no sentido de determinar a viabilidade técnica e econômica de sua exploração. A técnica da flotação é comumente aplicada ao beneficiamento de minerais portadores de elementos terras raras como a monazita, a bastnaesita e o xenotímio; devido ao fato de que é possível processar grande variedade de tamanhos de partículas finas e o processo pode ser adaptado à mineralogia exclusiva de um determinado depósito (JORDENS, 2013). Durante a flotação desses minerais portadores de ETRs, segundo Jordens et al. (2013) e Chehreh et al. (2015), os principais coletores utilizados são ácidos graxos e hidroxamatos.

O uso do hidroxamato como coletor para a flotação de ETRs tornou-se mais frequente, devido à maior seletividade do reagente, podendo haver recuperação de 90% em pH 10 para o xenotímio (CHEHREH, 2015). Hidroxamatos são coletores aniônicos utilizados na flotação de minerais que contêm em sua superfície de alguns metais de transição, incluindo o Y, devido a habilidade do mesmo formar quelatos com esses metais. Os trabalhos de (PEREIRA E PERES, 1997; CHEHREH, 2015) também indicaram alta seletividade na separação por flotação do xenotímio e monazita das gangas utilizando hidroxamatos.

Na flotação, a dupla camada elétrica governa a adsorção dos reagentes de flotação. Uma propriedade mineral importante na caracterização da dupla camada elétrica é o ponto isoelétrico (PIE), que é o valor do pH em que o potencial zeta é zero. Essas informações, aliadas ao conhecimento do comportamento de ionização de um surfactante, podem ajudar a entender os mecanismos de adsorção de reagentes e selecionar condições ideais de flotação para separar um mineral valioso de minerais de ganga. Nos sistemas em que a adsorção de coletor ocorre por meio de atração eletrostática e ligação hidrofóbica, o processo de adsorção é caracterizado como adsorção física e a extensão da adsorção por reagente é controlada pelo sinal e pela magnitude da carga superficial. Quando a adsorção de coletor ocorre através da formação de fortes ligações covalentes ou coordenadas com espécies de superfície, o processo é caracterizado como adsorção química (MARION, 2020).

Este trabalho avalia a aplicação do ácido octo-hidroxâmico (OHA) como coletor na separação entre xenotímio e zirconita por flotação. Houve a medição do potencial zeta, comparando o comportamento dos minerais com e sem a presença do coletor, e ensaios de microflotação em célula *Partridge-Smith*.

2. OBJETIVO

O objetivo foi avaliar o mecanismo de adsorção do coletor OHA na superfície do xenotímio e da zirconita, e avaliar a flotabilidade desses minerais em célula *Partridge-Smith*.

3. METODOLOGIA

3.1 Amostras de Xenotímio, Amostras de Zirconita e Preparo do Coletor

A amostra de xenotímio utilizada foi obtida através de xenotímio natural em forma de cristais puros e a amostra de zirconita utilizada é um concentrado de altíssima pureza (99.67% $ZrSiO_4$, segundo análise em FRX). A qualidade do xenotímio utilizado pôde ser verificada na Figura 1 a partir de uma análise por Difratometria de raios X (DRX). As análises por DRX, pelo método do pó, foram efetuadas em um equipamento Bruker-AXS D4Endeavor, utilizando-se radiação Co-K α (40kV/40mA), onde não foi constatada a presença suficiente de minerais para comprometer a pureza.

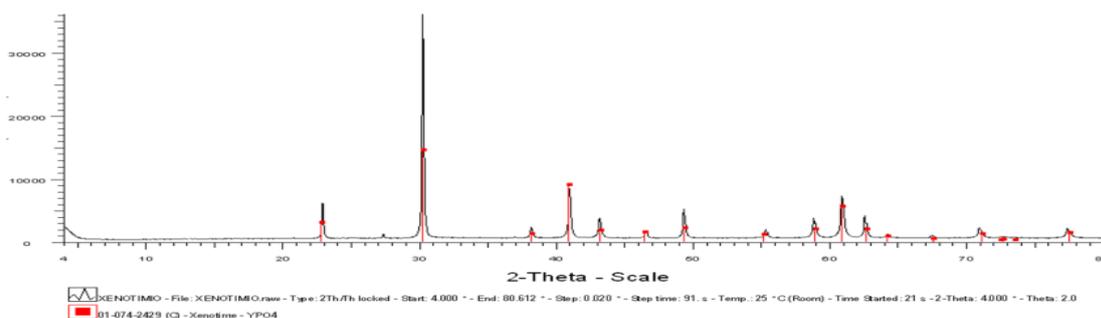


Figura 1: Análise por DRX do Xenotímio.

O preparo das amostras para determinação do potencial zeta foi a partir da cominuição dos cristais de xenotímio e do concentrado de zirconita em graal de ágata e peneiradas em sua totalidade em peneiras com abertura 20 μ m. O produto foi lavado e filtrado com água destilada em filtros de nitrocelulose com 0,45 μ m de tamanho dos poros, e por fim, levados até a estufa para serem secas a 60°C.

O coletor OHA foi preparado a partir do ácido octo-hidroxâmico comercial solubilizado em KOH 1M e foi utilizado KCl 0,05 M para manter a força iônica da solução.

Para os ensaios de microflotação, as amostras foram cominuidas em graal de ágata e classificadas em uma faixa granulométrica entre 20-106 μ m.

3.2 Medição do Potencial Zeta

Para as medidas de mobilidade eletroforética foi empregado o zetâmetro da *Malvern Instruments Ltd* modelo Zetasizer Nano. O potencial zeta foi calculado segundo a equação de *Henry* usando a aproximação de *Smoluchowski* para soluções aquosas (JUÁREZ, 2017).

A medição do potencial zeta foi realizada em amostras cominuidas a 20 μ m e foi preparada uma solução 0,05% em KCl 0.1 M. A solução foi colocada em uma célula agitada do titulador automático MPT-2 da *Malvern Instruments Ltd*, o qual está conectado a um computador e ao zetâmetro. O titulador automático dosou soluções de KOH e HCl com concentrações de 0.05M até 0.001M a fim de ajustar o pH durante a medição.

3.3 Microflotação em célula Partridge-Smith

A microflotação ocorreu em duas etapas, a primeira chamada de condicionamento, onde houve um tempo para que o coletor reaja com a superfície do mineral, e uma segunda etapa que é a flotação em si. No condicionamento, os minerais foram adicionados em solução de KCl 10^{-4} M, utilizado como eletrólito, juntamente com o coletor OHA em agitação por 5 minutos. Após esse tempo foi adicionado o espumante MIBC, com condicionamento por 1 minuto. Após o condicionamento, a suspensão foi alimentada a uma célula de flotação *Partridge-Smith* com capacidade de 240ml e injeção de ar constante de 100ml/min. A flotação ocorreu por 2 minutos e teve como produtos um afundado e um flutuado que foram filtrados à vácuo em filtro millipore $0,45 \mu\text{m}$ e secos em estufa a 60°C .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As medidas de mobilidade eletroforética da zirconita na ausência e presença do coletor, ácido octo-hidroxâmico, são apresentadas na Figura 2. Analisando os resultados de potencial zeta, é possível afirmar que o ponto isoelétrico da zirconita na ausência do coletor está em torno de pH 3,40. Após interagir com o coletor, observa-se o deslocamento do ponto isoelétrico para um valor próximo a pH 3,20 para as duas concentrações utilizadas, 1×10^{-4} M e 5×10^{-4} M. Como o potencial para a zirconita sem o coletor apresenta valores menos negativos, tem-se como indício que, pelo coletor ter comportamento aniônico, nas faixas de pH onde há valores muito negativos após o uso do coletor, são regiões onde houve grande densidade de adsorção química do OHA.

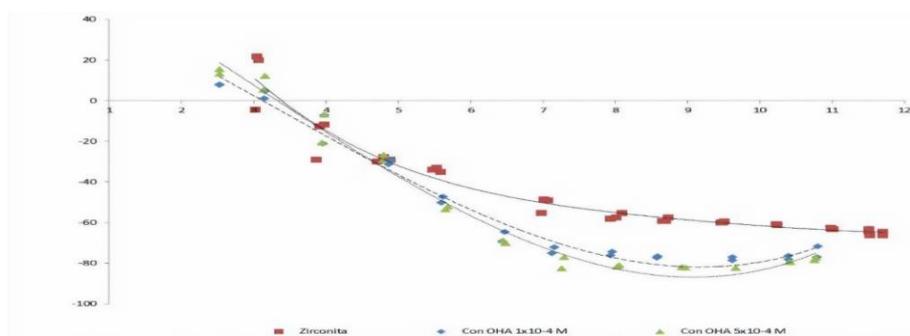


Figura 2: Potencial zeta da zirconita pura e com variação do coletor OHA.

Os resultados referentes ao xenotímio mostram que em seu estado puro esse mineral apresenta ponto isoelétrico por volta de pH 3,60 e ao adicionar o coletor OHA, houve a diminuição para pH 3,40, tanto para concentração de 1×10^{-4} M quanto para 2×10^{-4} M, conforme é apresentado na Figura 3. Pelo fato do hidroxamato ser melhor adsorvido em regiões de pH em que o potencial é negativo, fica evidente, segundo (JORDENS et al. 2013), que o mecanismo de adsorção é químico. Os valores encontrados para o ponto isoelétrico do xenotímio é semelhante ao encontrado por (CHEHREH, 2015). Entretanto, variações nos valores observados na literatura podem estar relacionados a variações na composição química de minerais de diferentes depósitos; presença de impurezas; diferença na disposição dos elementos no cristal e diferenças nas condições experimentais das amostras minerais, o que pode resultar em diferentes quantidades de cargas na interface das partículas (CHEHREH, 2015).

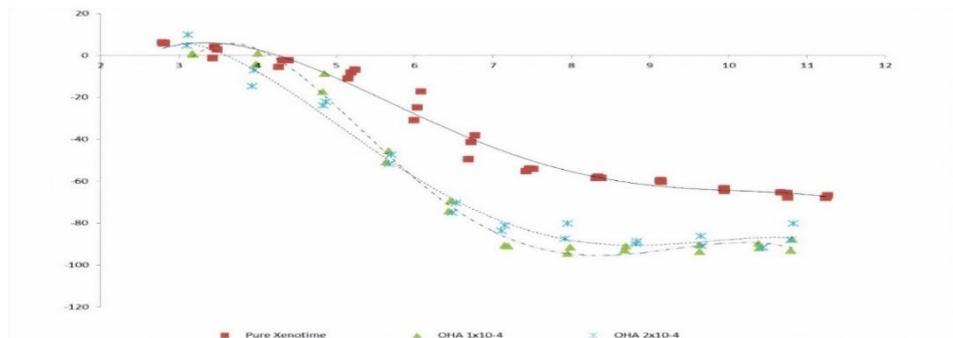


Figura 3: Potencial zeta do xenotímio puro e com variação do coletor OHA.

Foram avaliados os efeitos da variação da concentração de coletor e pH pela realização dos testes de microflotação em célula *Partridge-Smith*. Na Figura 4a é possível ver o comportamento da flotação ao variar a concentração do coletor entre 0,05mM e 0,7mM, atentando-se a curva é possível ver um aumento gradativo da recuperação com o aumento da concentração de OHA, chegando até valores acima de 90% entre concentrações de 0,5 mM e 0,7 mM.

Já na Figura 4b, é possível avaliar a flotação do xenotímio com a variação do pH, sendo esta compreendida entre pH 2 e pH 11. Após os testes foi possível identificar que entre pH 7,5-9,5 houve maior flotabilidade do xenotímio. O valor de pH obtido é coerente para hidroxamatos e assemelha-se ao valor pH 9-10 que é comumente encontrado na literatura.

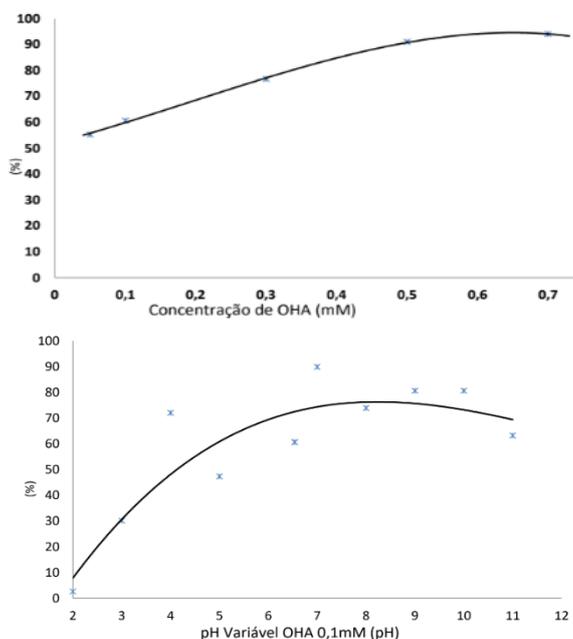


Figura 4: Flotação do Xenotímio com (a) concentração variável do coletor e (b) pH variável.

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados é possível estabelecer que o mecanismo de adsorção do ácido octo-hidroxâmico que ocorre na superfície do xenotímio é de natureza química, dado que o coletor é aniônico e há grande concentração de cargas negativas na superfície do mineral. Foi observado também, pelos resultados de potencial zeta, uma maior absorção do coletor em valores de pH próximos a pH 9, seguindo padrões encontrados na literatura. Essa maior absorção em pH 9 está relacionado com a ionização do coletor, que ocorre próximo a faixa de pH citada.

No que tange à microflotação, a concentração do coletor entre 0.5-0.7 mM e valores de pH próximos a 7.5-9,5 favoreceram a alta flotabilidade do xenotímio. Analisando a faixa de pH onde ocorreu maior flotabilidade, entre pH 7,5-9,5, houve também uma mudança significativa no potencial para valores mais negativos, o que indica uma maior carga e uma maior concentração de contra-íons na superfície, permitindo uma ação melhor do coletor na superfície do xenotímio.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Paul Juárez e Elves Matiolo pelo apoio, ao CETEM/MCTIC e seus servidores pela estrutura e suporte, e ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHEHREH, C.S., RUDOLPH, M.; LEISTNER, T.; GUTZMER, J; PEUKER, A., **A review of rare earth minerals flotation: Monazite and xenotime**, International Journal of Mining Science and Technology, v. 25, Issue 6, 2015, Pages 877-883.

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

JUÁREZ, P.V. **Flotação seletiva da molibdenita usando ácido cloro acético e tiouréia na depressão da calcopirita**. 2015. 128p. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC/RJ, Rio de Janeiro (Brasil).

LOUREIRO, F. E. L.; SANTOS, R. L. C. **Terras raras no Brasil: reservas e características químico-mineralógicas de suas ocorrências e depósitos**. In: O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. p.69-144.

MARION, C.; LI, R.; WATERS, K.E. **A review of reagents applied to rare-earth mineral flotation**, Advances in Colloid and Interface Science, v. 279, 2020

PEREIRA, C. A.; PERES, A. E. C. **Flotation concentration of a xenotime preconcentrate**. Minerals Engineering, v. 10, n. 11, p. 1291–1295, 1997. Disponível em: <http://www.science-direct.com/science/article/pii/S0892687597001155>. Acesso: Junho, 2020.

USGS. **Mineral Commodity Summaries, January 2019. Rare Earths**. Department of the Interior. Washington, Estados Unidos 2019. Disponível em: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/mcs-2019-raree.pdf. Acesso: Maio, 2020.