

INFLUÊNCIA DO PRÉ-TRATAMENTO COM HF NA FLOTABILIDADE DA XENOTIMA E ZIRCONITA

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

In this work, the effect of a surface previous treatment with HF on the electrophoretic mobility and floatability of minerals were studied, namely xenotime (YPO_4) and zircon (ZrSiO_4) when fatty acids were used.

The SEM/EDS studies depicted that the pre-treatment modified the morphology of the particles of zircon, while no significantly change was observed for xenotime.

Zeta potencial tests showed that the isoelectric point (IEP) of xenotime and zircon correspond to a pH value of 4.5 and 4.7, respectively. The pre-treatment with HF displaced the IEP of the xenotime (pH=6,9) and zircon (pH= 8,3) to the right.

The microflotation tests indicated that the floatability of both untreated and treated minerals are quite similar in the presence of the collectors studied in this work. Adsorption mechanisms are also suggested.

RESUMO

No presente trabalho é estudado o efeito do pré-tratamento da xenotima (YPO_4) e zirconita (ZrSiO_4) sobre a mobilidade eletroforética e a flotabilidade desses minerais utilizando ácidos graxos.

Estudos realizados em MEV/EDS indicaram que o pré-tratamento alterou a morfologia das partículas de zirconita, enquanto que nenhuma alteração foi observada para a xenotima.

Os resultados de potencial zeta mostraram que o ponto isoelétrico (PIE) da xenotima (pH= 4,5) e da zirconita (pH= 4,7), não tratadas, são bastante próximos. Foi verificado que o pré-tratamento superficial afeta significativamente o comportamento eletrocinético desses minerais, deslocando o PIE da xenotima para pH= 6,9 e da zirconita para pH= 8,3.

Os testes de microflotação indicaram que não há seletividade entre os minerais tratados e pré-tratados com HF na presença dos coletores estudados neste trabalho. Mecanismos de adsorção são sugeridos.

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

INTRODUÇÃO

O Grupo Paranapanema S.A. tem buscado desenvolver um fluxograma de beneficiamento mineral que permita produzir um concentrado de cassiterita (SnO_2), através de etapas de separação gravimétrica, magnética e eletrostática. Os resultados obtidos em escala piloto são os seguintes:

concentrados de cassiterita (60-70% Sn), concentrados de zirconita (40% Zr), concentrados de xenotima (20% Y), concentrados de niobatos-tantalatos (40% Nb₂O₅ e 4% Ta₂O₅) e um misto contendo basicamente, 90% de xenotima e 10% zirconita [1]. A separação desse misto tem se mostrado difícil devida às suas propriedades físicas e de superfície semelhantes. Alguns trabalhos tem sido realizados [1, 2] visando a separação da xenotima e zirconita, sendo que a flotação apresenta-se mais promissora.

Concomitantemente, informações sobre a morfologia e o comportamento eletrocinético desses minerais são necessárias, à medida que auxiliam no entendimento dos mecanismos que regem a flotação dos mesmos. Além disso, estudos de pré-tratamentos superficiais com ácidos e bases têm mostrado que a flotabilidade pode ser afetada tanto do ponto de vista da ativação quanto da depressão, notadamente, no estudo de flotabilidade dos minerais silicatados [3].

Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo estudar o efeito do pré-tratamento superficial com HF sobre a mobilidade eletroforética, flotabilidade e morfologia dos minerais xenotima e zirconita buscando, assim, a flotação seletiva.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A amostra estudada neste trabalho foi um misto de xenotima (90%) e zirconita (10%), na faixa granulométrica de -600+212 µm, utilizado neste trabalho, foi proveniente do processo de concentração (separação gravimétrica, magnética e eletrostática), de cassiterita da mina de Pitinga (AM) em escala piloto, pertencente ao grupo Paranapanema S.A. As espécies puras de xenotima e zirconita foram selecionadas com o auxílio de microscópio estereoscópio WILD M5A, a partir do misto. Devido a quantidade de zirconita catada no misto 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 µm) obtida também pelo mesmo processo descrito acima.

As amostras individuais de xenotima e zirconita foram submetidas a análises de difração de raios X, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS) e químicas. Comparando as análises de zirconita pura com a

zirconita selecionada no misto de grãos, chegou-se a conclusão que ambas as zirconitas possuíam as mesmas propriedades físicas e de superfície e composição química.

As amostras foram cominuídas a seco em grau de água e uma análise granulométrica foi realizada obtendo-se as seguintes frações: -212+106 μm e -75+45 μm a serem utilizadas, respectivamente, nos ensaios de microflotação e em medidas de potencial zeta.

Cada fração granulométrica de xenotima e zirconita foi pré-tratada superficialmente com HF concentrado. O pré-tratamento superficial foi similar ao adotado por Fuerstenau et al [4], Kulkarni and Somasundaran [5] e Smith et al [6], consistindo em:

- a) lavagem dos minerais com HF a frio, na vazão de 20 mg dm^{-3} de mineral, durante 30 minutos em bécher de propileno;
- b) retirada do sobrenadante;
- c) filtragem e lavagem com água destilada/deionizada até a condutividade da “água de lavagem” se tornar constante;
- d) secagem em estufa (60°C).

As medidas de potencial zeta foram realizadas utilizando as amostras de xenotima e zirconita na fração granulométrica -75+ 45 μm . As curvas de potencial em função do pH foram elaboradas utilizando-se o aparelho microeletroforético “Mark II” de fabricação inglesa Rank Brothers, em montagem segundo célula plana com eletrodos de paládio, medidor de pH, agitador magnético e termômetro digital. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente (25°C \pm 0,2 °C). Os testes de microflotação foram realizados em tubo de Hallimond modificado, utilizando nitrogênio como fase gasosa e amostras na fração granulométrica - 212+106 μm . A metodologia experimental é descrita com detalhes por Scorzelli [1].

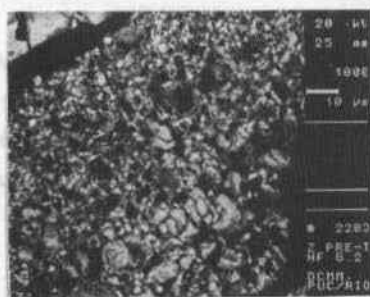
Para realização dos experimentos de laboratório utilizou-se solução sulfocrômica e água destilada/deionizada para lavagem das células. As soluções foram preparadas com água destilada/deionizada e os reagentes foram de pureza analítica, com exceção à “composição “ácido oléico linoléico”. Os reagentes utilizados nos experimentos foram:

- a) ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de potássio (KOH) foram utilizados para o controle do pH.
- b) cloreto de sódio (KCl) foi empregado como eletrólito indiferente.
- c) ácido oléico (AOI) ($C_{18}H_{34}O_2$ - PM= 282,42)-fabricado pela Riedel S.A
- d) ácido oléico/linoléico - fabricado pela Allied Colloids sob o nome de DP1-6256

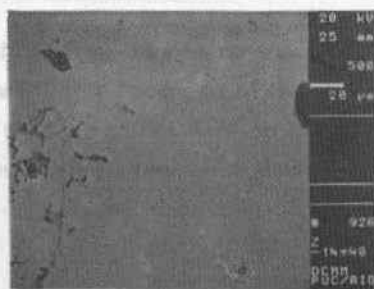
RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises mineralógicas revelaram que tanto a xenotima quanto a zirconita, não tratadas, apresentam microinclusões (1 a 5 μm) de torita (ThSiO_4) e de minerais de ferro (somente na zirconita). Vale ressaltar que os ensaios de potencial zeta e de microflotação foram realizados com essas partículas contendo microinclusões.

A Figura 1 mostra a fotomicrografia de um grão de zirconita pré-tratada com HF. Pode-se verificar que as superfícies das partículas pré-tratadas com HF apresentam diversas cavidades e reentrâncias que não foram verificadas nas partículas de zirconita não tratadas. A Tabela I mostra o teor médio dos óxidos presentes em amostras representativas de zirconita não tratada e pré-tratada com HF, confirmando as modificações sofridas na superfície com o pré-tratamento com HF. A percentagem média no teor de zircônio e silício foi reduzida enquanto o teor de háfnio aumentou relativamente em relação ao mineral não tratado, indicando possivelmente a remoção de zircônio e silício da superfície deixando expostos sítios háfnio.



(a)



(b)

Figura 1: Fotomicrografia de um grão de zirconita pré-tratada com HF, Aumento 1000x (a) e em (b) zirconita não tratada, Aumento 500x

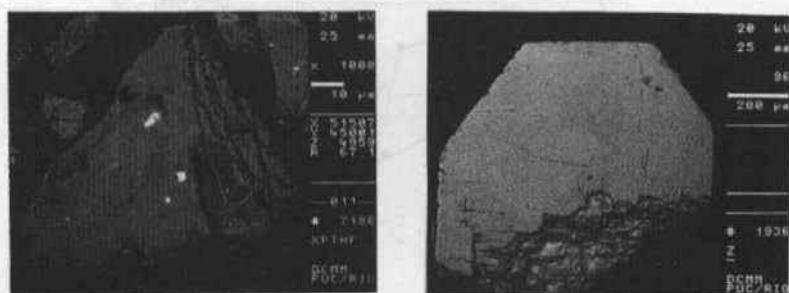
Tabela I: Comparação entre os teores médios dos óxidos presentes em amostras de zirconita não tratada e pré-tratada com HF

Óxido	Zirconita não tratada	Zirconita pré-tratada com HF
SiO ₂	29,99	26,18
ZrO ₂	66,11	57,76
HfO ₂	2,69	6,70
Fe ₂ O ₃	1,20	1,51

A Figura 2 apresentam fotomicrografias da xenotima pré-tratada com HF e não tratada, respectivamente. Pode-se observar que a superfície da partícula pré-tratada com HF não apresenta mudança significativa em sua morfologia. No entanto, a análise semi-quantitativa do teor médio de óxidos presentes em amostras representativas de xenotima não tratada e pré-tratada com HF (Tabela II), revelou que a percentagem média do teor de fósforo e itérbio se reduziu, enquanto que o teor de ítrio aumentou relativamente em relação ao mineral não tratado, indicando possivelmente a remoção de fósforo da superfície, deixando expostos sítios de ítrio.

Considerando a afinidade entre as espécies flúor e ítrio [7], formando produtos insolúveis, é possível que na superfície da xenotima tenha ocorrido a formação de compostos flúor-ítrio, liberando, provavelmente, íons fosfato para a solução aquosa.

A Figura 3 apresenta os resultados da medida do potencial zeta em função do pH na presença de solução 7,5 mg.dm⁻³ de KCl para a xenotima não tratada ou submetida ao pré-tratamento com HF. Verifica-se que o valor do PIE da xenotima encontra-se em torno de pH=4,5. Para valores de pH abaixo de 4,5 são observados potenciais positivos e para valores de pH maiores que 4,5 potenciais negativos.



(a)

(b)

Figura 2: Fotomicrografia de um grão de xenotima pré-tratada com HF, Aumento 1000x e em (b) xenotima não tratada, Aumento 96x.

Tabela II: Comparação entre os teores médios dos óxidos presentes em amostras de xenotima não tratada e pré-tratada com HF

Óxido	Xenotima não tratada	Xenotima pré-tratada com HF
P ₂ O ₅	32,20	27,07
Y ₂ O ₃	41,38	50,34
Dy ₂ O ₃	6,63	5,56
Er ₂ O ₃	5,85	5,05
Yb ₂ O ₃	14,94	10,85

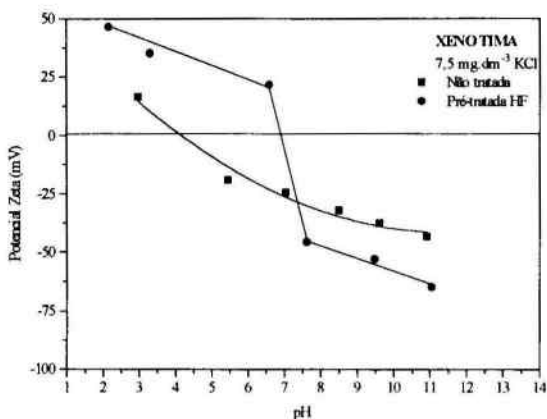


Figura 3: Variação de potencial zeta em função do pH para a xenotima não tratada e submetida à pré-tratamento com HF. Eletrólito indiferente $7,5 \text{ mg dm}^{-3} \text{ KCl}$.

A literatura [8, 9, 10] cita diversos valores de PIE e/ou ponto de carga zero (PCZ) para a xenotima na faixa de pH, entre 3,0 e 7,0.

O pré-tratamento com HF deslocou o PIE ($\text{pH} = 4,5$) da xenotima para um valor de pH de 6,9. Observa-se, ainda, valores de potencial zeta mais positivos abaixo de $\text{pH} = 6,9$ e mais negativo acima de $\text{pH} = 6,9$, em relação à xenotima não tratada.

As curvas de potencial zeta em função do pH para a zirconita tratada ou não com HF estão mostradas na Figura 4. O valor do ponto isoeletrico da zirconita não tratada encontra-se em torno de $\text{pH} = 4,7$, estando dentro da faixa de pH indicada na literatura [2, 11 à 13]. Para valores de pH abaixo de 4,7 são observados potenciais positivos e para valores de pH maiores que 4,7 potenciais negativos. As análises em MEV/EDS mostram que sítios de fósforo foram removidos da superfície aumentando, possivelmente, a densidade de sítios de ítrio. Essa observação deve explicar o deslocamento do PIE da zirconita.

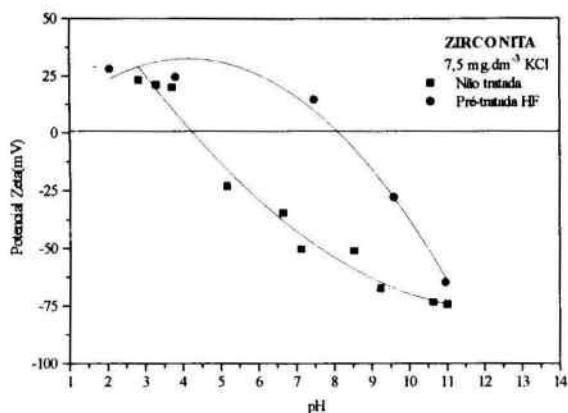


Figura 4: Variação do potencial zeta em função do pH para a zirconita não tratada e submetida a pré-tratamento com HF. Eletrólito indiferente $7,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$.

Comparando a Figura 4 com a Figura 3, pode-se verificar para as curvas da xenotima e zirconita não tratadas comportamentos eletrocinéticos muito semelhantes. Ambos os minerais possuem PIE em torno de 4,5. A xenotima apresenta valores de potencial zeta, acima de $\text{pH}=4,5$, menos negativos que a zirconita. Por outro lado, para o pré-tratamento com HF verifica-se um deslocamento para direita do PIE da zirconita, obtendo-se um valor de pH em torno de 8,3, enquanto o PIE da xenotima pré-tratada com HF está em torno de 6,9. As análises em MEV/EDS mostram que sítios de silício e de zircônio foram removidos da superfície aumentando, possivelmente, a densidade de sítios háfnio. Essa observação deve explicar o deslocamento do PIE da zirconita.

As Figuras 5 e 6 apresentam as curvas de flotabilidade da xenotima não tratadas e pré-tratada com HF em função do pH na presença de ácido oléico ($8,4 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) e DPI-6256 ($12,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Analisando as curvas de potencial zeta (Figura 3) e flotabilidade da xenotima não tratada (Figura 5), na concentração de $8,4 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ de ácido oléico, pode-se verificar que o máximo de

flotabilidade no valor de pH em torno de 7,5 está associado à adsorção específica entre as espécies de ácido oléico e os sítios metálicos. Esses resultados estão de acordo com Ta-Wui Cheng [7], que verificou a flotabilidade máxima da xenotima ocorre em valores de pH maiores que 7,0, onde a superfície mineral estava negativamente carregada, sugerindo que o coletor aniônico não foi adsorvido fisicamente. Por outro lado, Wakamatsu [14], quando estudou a flotação da xenotima com oleato de sódio, observou dois máximos em pH=3,5 e 8,0. Levando-se em conta que o PIE da xenotima ocorria em pH=6,5, a alta flotabilidade atingida foi atribuída a mecanismos de adsorção física do coletor em pH= 3,5 e quimissorção do oleato em pH= 8,0.

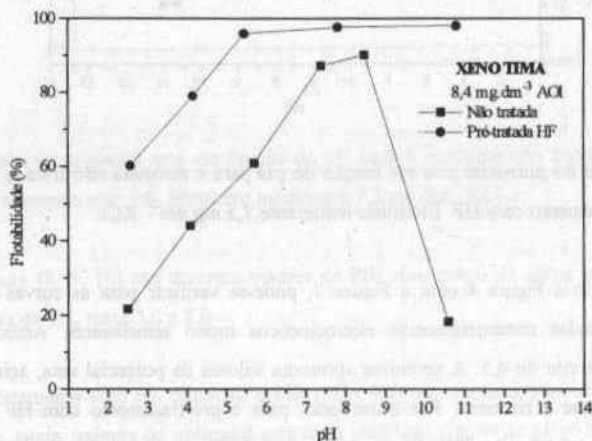


Figura 5: Efeito do pré-tratamento com HF na flotabilidade da xenotima em função do pH na presença de 8,4 mg dm⁻³ de ácido oléico (AOI).

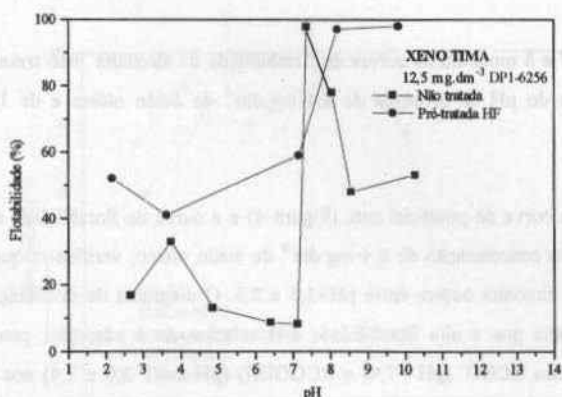


Figura 6: Efeito do pré-tratamento com HF na flotabilidade da xenotima em função do pH na presença de $12,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ de DP1-6256.

Comparando as curvas de potencial zeta (Figura 3) com a curva de flotabilidade (Figura 6) na concentração de $12,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ de DP1-6256, pode-se observar que em $\text{pH}=3,5$, a carga superficial da xenotima não tratada é positiva, sugerindo a ocorrência de adsorção não específica do coletor com a superfície mineral. Por outro lado, em $\text{pH}=8,0$, os resultados eletrocinéticos mostram que a carga superficial da xenotima é negativa indicando a existência de adsorção específica do coletor em condições de alta repulsão eletrostática.

O pré-tratamento com HF modificou o comportamento do mineral, fazendo com que sua flotabilidade fosse elevada e ampliada em relação ao pH utilizando esses dois coletores. As curvas correspondentes a xenotima pré-tratada com HF, em presença de ácido oléico (Figura 5) e DP1-6256 (Figura 6), mostram que a flotabilidade máxima está na faixa compreendida entre $\text{pH}= 5,5$ e $9,0$, variando na faixa de 93 a 98%. Analisando a curva de potencial zeta (Figura 3) pode-se verificar que houve um deslocamento acentuado desse parâmetro para a xenotima pré-tratada com HF. Possivelmente o fato de elementos (tais como fósforo e itérbio) terem sido removidos da superfície do mineral aumentou, relativamente, a densidade de sítios de ítrio facilitando a adsorção do coletor.

As Figuras 7 e 8 mostram as curvas de flotabilidade da zirconita não tratada e pré-tratada com HF em função do pH na presença de $8,4 \text{ mg.dm}^{-3}$ de ácido oléico e de $12,5 \text{ mg.dm}^{-3}$ de DP1-6256.

Analisando a curva de potencial zeta (Figura 4) e a curva de flotabilidade da zirconita não tratada (Figura 7), na concentração de $8,4 \text{ mg.dm}^{-3}$ de ácido oléico, verifica-se que, o patamar de alta flotabilidade da zirconita ocorre entre $\text{pH}=3,5$ e $8,5$. O diagrama de distribuição das espécies oleato [15, 16] mostra que a alta flotabilidade está relacionada à adsorção, predominantemente específica, de espécies RCOO^- ($\text{pH} > 7,4$) e RCOOH(I) (pH entre $3,0$ e $7,4$) nos sítios metálicos desse mineral.

O efeito do pré-tratamento com HF na flotabilidade da zirconita foi significativo em presença de ambos os coletores (Figura 7 e 8). A reconhecida habilidade do HF na remoção de sítios superficiais de silício do mineral [3], deve ter favorecido a adsorção específica dos coletores para a zirconita, mesmo em faixas de pH onde poderia haver predominância do mecanismo eletrostático.

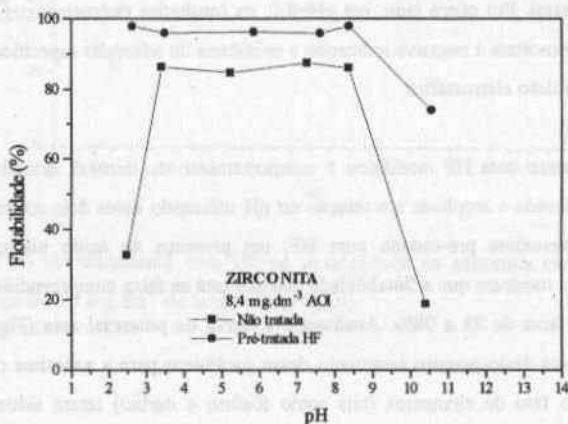


Figura 7: Efeito do pré-tratamento com HF na flotabilidade da zirconita em função do pH na presença de $8,4 \text{ mg.dm}^{-3}$ de ácido oléico (AOI)

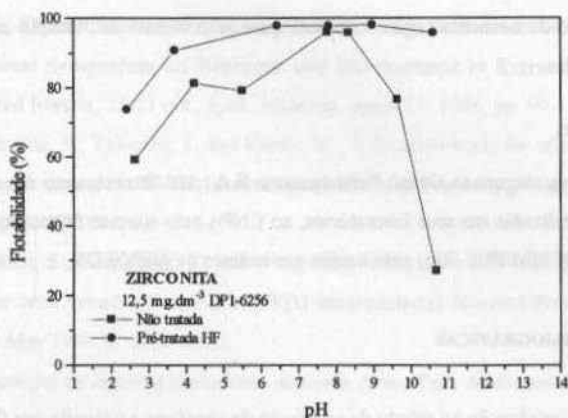


Figura 8: Efeito do pré-tratamento com HF na flotabilidade da zirconita em função do pH na presença de $12,5 \text{ mg.dm}^{-3}$ de DP1-6256.

CONCLUSÕES

- O pré-tratamento com HF afetou a morfologia das partículas de zirconita, não afetando as partículas de xenotima.
- Os minerais, xenotima e zirconita, não tratados apresentam um ponto isoelétrico, PIE, em torno de $\text{pH} = 4,5$ e $4,7$, respectivamente. Para valores de pH abaixo do correspondente PIE, o potencial zeta é positivo e negativo para valores acima do PIE. O pré-tratamento com HF deslocou o PIE de ambos os minerais para a direita.
- A flotabilidade da zirconita é afetada pelo pré-tratamento superficial realizado, enquanto pouca variação é verificada para a xenotima.
- O mecanismo de flotação da xenotima e zirconita com coletores aniônicos ácido oléico e DP1-6256 deve ocorrer através de adsorção, predominantemente, específica.

- Não foi identificada nenhuma região relevante para o processo de flotação seletiva dos dois minerais estudados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Grupo Paranapanema S.A. pelo fornecimento das amostras e pelas análises químicas realizadas em seus laboratórios, ao CNPq pelo suporte financeiro e à Eng. Maria de Fátima Lopes (DCMM/PUC-Rio) pelo auxílio nas análises de MEV/EDS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Scorzelli, I.B., Contribuição ao estudo de separação da xenotima e zirconita por flotação, **Tese de mestrado**, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 1994, 150p.
2. Dixit, S.G., Biswas, A.K., Studies on zircon-sodium oleate flotation system: 1- solid-liquid interfacial parameter **Trans. Inst. Metall.(Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.)**, London, V.82, 1973, p. C140-C144;
3. Somasundaran, P., Pretreatment of Mineral Surfaces and Its Effect on Their Properties. In: **Clean Surfaces: Their Preparation and Characterization for Interfacial Studies**, **Marcel Dekker**, NY, 1970, p. 285-306;
4. 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;
5. Kulkarni, R.D. & Somasundaran, P., Effect of pretreatment on eletrokinetic properties of quartz, **Int. Journal Mineral Processing**, Vol. 4, 1977, p. 89
6. 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,
7. Cotton, F.A. and Wilkson, G., **Basic Inorganic Chemistry**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976, 579p.
8. Ta-Wui Cheng, Holthan, P.N. and Tam Tran, Froth flotation of monazite and xenotime, **Minerals Engineering**, Vol. 6,nº4, 1993, pp. 341 -351;

9. 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;
10. 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;
11. 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;
12. Pavez, O. , Flotação de minerais portadores de terras raras, **Tese de doutorado**, UFMG, Junho 1993, 362p.;
13. Silva, M.M., Estudos da flotação da cassiterita, zirconita e xenotima do minério primário de Pitinga (AM), **Tese de Mestrado**, COPPE-UFRJ, 1988, 109 p.;
14. 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., 1988, Ipoh, Malaysia, paper 15, pp. 99-114;
15. Ananthapadmanabhan, K., Somasundaran, P. and Healy, T.W., Chemistry of oleate and amine solutions in relation to flotation, **Trans. AIME**, 266, 1980, p. 2003
16. Pugh, R. and Stenius, P., Solution chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector, **Int. Journal of Mineral Processing**, Vol. 15, 1985, p. 193-218