

Universidade Federal da Paraíba
Departamento de Mineração e Geologia
Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia de Minas

**Estudo cinético da microflotação do Espodumênio utilizando
como coletor Óleo de Mamona Saponificado.**

Dissertação de Mestrado

por

Maria do Socorro Gonçalves de Araújo

Campina Grande – PB

Julho 1998

Maria do Socorro Gonçalves de Araújo

**Estudo cinético da microflotação do Espodumênio utilizando
como coletor Óleo de Mamona Saponificado.**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em
Engenharia de Minas da Universidade Federal da
Paraíba, como requisito parcial à obtenção do
título de Mestre em Engenharia de Minas.

Área de Concentração: Tratamento de Minérios

Orientador: Ramdayal Swarnakar, Ph.D.

Co-orientador: José Avelino Freire, M.Sc.

Campina Grande - PB

Julho 1998



A663e Araújo, Maria do Socorro Gonçalves de.
Estudo cinético da microflotação do espodumênio utilizando como coletor óleo de mamona saponificado / Maria do Socorro Gonçalves de Araújo. - Campina Grande, 1998. 60 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) - Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Mineração e Geologia, 1998.

Referências.
"Orientação : Prof. Dr. Ramdayal Swarnakar, Prof. M.Sc. José Avelino Freire".

1. Óleo de Mamona. 2. Espodumênio - Microflotação - Seridozinho - PB. 3. Caracterização Físico-Química. 4. Dissertação - Engenharia de Minas. I. Swarnakar, Ramdayal. II. Freire, José Avelino. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título

CDU 665.3(043)

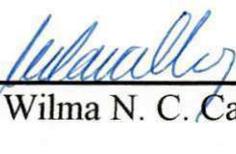
Dissertação defendida e aprovada em 02 de julho de 1998 pela banca examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Ramdayal Swarnakar - UFPB



Prof. MSc. José Avelino Freire - UFPB



Profa. Dra. Maria Wilma N. C. Carvalho - UFPB



Prof. Dr. Tumkur Rajarao Gopinath

Dedicatória

A meus pais, Ednalva e Sandoval, pelo amor e dedicação com que conseguiram realizar a minha educação.

Oferecimento

A meu esposo, Daniel e aos meus filhos, Thompson e Thomerson, pelas dificuldades que juntos enfrentamos, sem falar nos momentos em que estive longe deles.

Agradecimentos

Ao orientador, Ramdayal Swarnakar, pela valiosa orientação, dedicação e paciência que teve comigo, o meu sincero “muito obrigado”.

Ao professor, José Avelino Freire, os meus agradecimentos pela sua participação como co-orientador nesta pesquisa e pela compra da vidraria.

A coordenação do curso, em nome do professor Tumkur Rajarao Gopinath e suas secretárias, Maria do Carmelo M. Coutinho e Maria Eleonôra de Melo Coutinho, pelo apoio dado durante a realização deste curso.

Ao Departamento de Mineração e Geologia, em nome do professor Aarão de Andrade Lima e seus funcionários.

Ao Laboratório de Análises Minerais, em nome de Gilvan Muniz e em especial aos seus funcionários.

À CAPES pelo apoio financeiro dado durante a realização desta dissertação.

RESUMO

O presente trabalho é um estudo cinético da microflotação do Espodumênio, proveniente da mina Seridozinho-Paraíba.

Os testes de microflotação foram realizados com coletores aniônicos (Oleato de sódio e Óleo de mamona saponificado), utilizando o sistema do tubo de Hallimond modificado. As amostras do mineral Espodumênio foram preparadas por fragmentação e classificadas granulometricamente entre -65 e +300 mesh. Estudou-se o efeito de vários parâmetros sobre a flotabilidade do Espodumênio: a concentração dos coletores, o pH da polpa, a densidade da polpa, o tamanho das partículas e o fluxo do gás N_2 .

Os resultados mostraram que o coletor Óleo de mamona saponificado foi tão eficaz quanto o Oleato de sódio, tendo a flotabilidade de 80% entre o pH 7 e 9. A taxa de flotabilidade aumentou até 0,45 da fração flotada/min com o aumento da concentração das partículas do mineral Espodumênio até $1,25 \times 10^{-2}$ g/ml. Entretanto, a taxa de flotabilidade aumentou com a diminuição do tamanho das partículas entre os diâmetros médios de 190 a 61,5 μm . Foi observada uma melhoria da flotabilidade com o aumento do fluxo do gás de 70 a 80 % correspondente ao fluxo de 30 a 120 ml/min.

Foi verificada a cinética de primeira ordem em relação com a concentração do Espodumênio e foram obtidas as constantes da taxa de flotação iguais a 0,06, 0,14 e 0,36 min^{-1} para os diâmetros médios de 190, 112,5 e 61,5 μm , respectivamente.

ABSTRACT

The present work is a microflotation kinetic study of Spodumene of Seridozinho-Paraíba mine origin.

The microflotation tests were made with anionic collectors (Sodium Oleate and Saponified Castor Oil), using a modified Hallimond tube. The Spodumene mineral samples were prepared by fragmentation method and classified to the granular size between -65 to +300 mesh. The effect of variables on the Spodumene flotability studied were: collector concentration, pulp pH, pulp density, particle size and Nitrogen gas flow rate.

The results showed that the saponified Castor Oil collector was as efficient as Sodium Oleate having a flotability of 80 % between pH 7 and 9. The flotability rate increased up to 0,45 floted fraction/min with increasing the mineral particle concentration up to $1,25 \times 10^{-2}$ g/ml. However the flotability rate increased with decreasing particle size between average diameter of 190 μm to 61,5 μm . The flotability improved from 70 a 80 % when the Nitrogen gas flow was increased from 30 to 120 ml/min.

A first order kinetics with respect to Spodumene concentration was verified and the flotation rate constants of 0,06; 0,14 and $0,36 \text{ min}^{-1}$ were obtained for the respective average particle diameter 190; 112,5 and 61,5 μm .

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

Introdução e objetivo.....	1
1.1 - Importância da flotação de minérios.....	2
1.2 - Objetivos do presente estudo.....	3

CAPÍTULO II

Revisão bibliográfica

2.1 - Princípios.....	4
2.2 - Coletores.....	21
2.3 - Microflotação.....	25
2.4 - Cinética de flotação.....	25

CAPÍTULO III

Materiais e Métodos

3.1- Tubo de Hallimond e o sistema experimental.....	31
3.2- Preparação da amostra de Espodumênio para a flotabilidade...32	
3.3- Preparação das soluções saponificadas (óleo de mamona e oleato de sódio) e as diluições.....	34
3.4 - Programação dos testes cinéticos de microflotação.....	35
3.5 - Procedimento do teste de microflotação.....	36

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussões

4.1- Influência do pH na flotabilidade do Espodumênio.....	38
4.2- Comparação da eficiência dos coletores óleo de mamona, “OMS” com o oleato de sódio, “OS”	40
4.3- Efeito da densidade da polpa.....	42
4.4- Efeito da granulometria do Espodumênio.....	44
4.5- Efeito do fluxo de gás Nitrogênio.....	47
4.6- Teste do modelo cinético de 1ª ordem	49

CAPÍTULO V

Conclusão.....	52
Sugestões.....	54
Referências Bibliográficas.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1(a)- Arranjo tetraédrico do $(\text{SiO}_4)^{4-}$	5
Figura 2.1(b)- Tetraedro duplo de silicatos, $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$	5
Figura 2.2- Tensão superficial.....	10
Figura 2.3- Formação de bolhas gasosas.....	11
Figura 2.4- Representação esquemática da adesão bolha à superfície do sólido.....	13
Figura 2.5- Representação esquemática do conceito de Zisman da tensão superficial crítica de molhabilidade e a determinação de γ_c pelo método de flotação.....	15
Figura 2.6- Tubo de Hallimond modificado de Dobias.....	16
Figura 2.7- Estrutura da dupla camada elétrica.....	18
Figura 2.8- Modelos da dupla camada elétrica.....	19
Figura 2.9-Variação da taxa de flotação constante com o tamanho da partícula para vários minerais sulfetos.....	28
Figura 3.1- Fotografia do sistema experimental utilizado nos testes de microflotação desta pesquisa.....	31
Figura 3.2- Fluxograma referente as etapas de preparação do Espodumênio para os testes de microflotação.....	33
Figura 3.3- Fotografia do tubo de Hallimond utilizado nesta pesquisa para os testes de microflotação.....	36

Figura 4.1- Efeito do pH dos coletores oleato de sódio e mamona saponificada sobre a flotabilidade do Espodumênio.....	39
Figura 4.2- Efeito da concentração dos coletores oleato de sódio e mamona saponificada sobre a flotabilidade do Espodumênio.....	41
Figura 4.3- Efeito da densidade da polpa (massa do minério em 120 ml da polpa) sobre a fração do minério flotado por minuto.....	43
Figura 4.4- Efeito da granulometria do Espodumênio sobre a sua flotabilidade.....	44
Figura 4.5- Efeito do diâmetro médio das partículas sobre a sua flotabilidade.....	46
Figura 4.6- Efeito do fluxo do gás Nitrogênio sobre a flotabilidade do Espodumênio.....	47
Figura 4.7- Efeito do fluxo do gás Nitrogênio sobre a flotabilidade do Espodumênio.....	48
Figura 4.8- Variação de $\ln Co/C$ em função do tempo de flotação do Espodumênio.....	50
Figura 4.9- Variação de $\log k$ em função de $\log d$	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados referentes ao pH do Espodumênio e a figura 4.1.....	39
Tabela 2. Resultados referentes a concentração dos coletores e a figura 4.2.....	41
Tabela 3. Resultados referentes a variação da massa do minério e a figura 4.3.....	43
Tabela 4. Resultados referentes a granulometria do Espodumênio e a figura 4.4....	45
Tabela 5. Resultados referentes ao diâmetro médio das partículas do Espodumênio e a figura 4.5.....	46
Tabela 6. Resultados referentes a variação do fluxo de gás Nitrogênio e a figura 4.6.....	47
Tabela 7. Resultados referentes ao fluxo do gás Nitrogênio e a figura 4.7.....	49
Tabela 8. Resultados referentes a variação de $\ln Co/C$ e a figura 4.8.....	50
Tabela 9. Resultados referentes a variação de $\log k$ e a figura 4.9.....	51

LISTA DE SÍMBOLOS

W_{def} = Trabalho de deformação

W_{ad} = Trabalho de adesão

W_{sep} = Trabalho de separação

γ_{sv} = Tensão superficial na interface sólido-vapor

γ_{sl} = Tensão superficial na interface sólido-líquido

γ_{lv} = Tensão superficial na interface líquido-vapor

θ = Ângulo de contato

γ_c = Tensão superficial crítica de molhabilidade

C_{xi} = Concentração do íon i , na distância x

C_{bi} = Concentração do íon i , no interior da solução (fase líquida)

Z_i = Carga iônica das espécies i

F = Constante de Faraday (96500 C/eq.)

x = Distância a partir de PEH (Plano externo de Helmholtz)

ψ_x = Potencial na camada de Gouy na distância x

R = Constante dos gases

T = Temperatura absoluta

PCZ = Ponto de carga zero

PI = Ponto isoelétrico

R = Cadeia hidrocarbônica

AX = Grupamento químico

$RCOO^{\cdot}$ = Radical hidrocarbônico oxidrílico

$ROCS^{\cdot}$ = Radical hidrocarbônico sulfidrílico

ROOH = Radical hidrocarbônico carboxílico

d = diâmetro médio das partículas

n = número entre 1 e 2

C = Concentração das partículas minerais em unidades de massa / volume

C_0 = Concentração inicial das partículas minerais em $t = 0$

k = Constante da velocidade de remoção das partículas minerais

t = tempo de flotação

PM = Peso molecular

CCM = Concentração crítica de micelas

“OMS” = Óleo de mamona saponificado

“OS” = Oleato de sódio

M = Concentração da solução concentrada

V = Volume da solução concentrada

M' = Concentração da solução diluída

V' = Volume da solução diluída

CAPÍTULO I

Introdução e Objetivo

Este capítulo dá ênfase a importância de um dos métodos de concentração mais importante no beneficiamento de minérios, a flotação, que explora as características superficiais das espécies minerais.

O Lítio é o metal mais leve que se conhece, tem peso específico 0.54 e vem despertando grande interesse pelas possibilidades de se tornar uma grande fonte energética. No estado natural, a mais importante fonte do Lítio é o minério Espodumênio. O Espodumênio é um inossilicato ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) de cadeia simples, com composição teórica de 8 % de Li_2O , 27,4 % de Al_2O_3 e 64,6 % de SiO_2 . Quando o Espodumênio sofre fragmentação ocorre um aumento no número de ligações Si-O, conseqüentemente, a carga de superfície se torna mais negativa e dependente do pH. Portanto, a superfície do Espodumênio se apresenta hidrofílica. (1, 2, 3)

A flotação do Espodumênio pode ser feita com coletores aniônicos, tais como: ácido oléico, ácido ricinoléico, entre outros, onde a flotação obtida é do tipo seletiva. O processo de flotação em espuma consiste em passar um fluxo de gás a uma suspensão aquosa das partículas do minério com reagentes apropriados num recipiente que sofre agitação mecânica, onde as partículas minerais hidrofóbicas aderem-se às bolhas do gás e são flutuadas para a superfície da polpa. A fração das partículas que permanece na polpa varia com o tempo de flotação, originando uma relação do tipo cinética. (2, 4)

1.1. Importância da flotação de minérios

A flotação é a ciência aplicada ao domínio do Tratamento dos Minerais, ela se destaca por tornar possível a separação das espécies mineralógicas uma em relação às outras, independentemente da sua densidade e outras características inerciais, o que os métodos densitários de um modo geral não conseguem. E nisto reside a **SELETIVIDADE** característica da flotação que a torna o mais importante método de separação das partículas minerais. (5)

Uma segunda e importante característica de flotação é a de separar partículas em alto grau de subdivisão, que alcança a faixa dos milésimos de milímetros e isto os métodos densitários de concentração, em geral, não conseguem; e, tendo em vista que os minerais devem ser inevitavelmente reduzidos a tais faixas granulométricas por exigências da liberação das espécies minerais presentes, tem-se assim outro grau de importância. (5)

Pelo exposto, a essência do método é um fenômeno de flutuabilidade e daí a naturalidade do nome dado **FLUTUAÇÃO**. Não obstante, usa-se também **FLOTAÇÃO**, por evidente inspiração do termo inglês **FLOTATION** ou do francês **FLOTATION**, ambos considerados nos próprios países como neologismos, uma vez que sua origem não corresponde às respectivas línguas. De fato, o verbo inglês que corresponde a flutuar é "to float" e flutuação deveria ser "floatation" e não "flotation", termo que o Oxford English Dictionary qualifica de "injustificável". Mas, acontece que a época em que nasceu a flutuação, entre a última década do século passado e as primeiras do atual, ela se constitui em algo misterioso e incompreensível que se desenvolvia na prática sem a consagração das explicações científicas em que se costuma basear toda a atividade técnica; em particular, não se conseguia identificar nem os próprios mecanismos da flutuabilidade e daí, talvez o aparecimento do neologismo para designar algo que parecesse flutuação. (3,5)

O mesmo aconteceu em francês, onde o verbo flutuar se traduz por “flotter” e flutuação por “flottage”, tal como é usado para designar o processo de transportar toras de madeira flutuando na água, o que alguns autores franceses mais antigos, usaram para designar o método de flutuar minerais. Não obstante, os autores franceses mais modernos acabaram por adotar o neologismo inglês **FLOTATION** (afrancesado na pronúncia). (5)

1.2. Objetivos do presente estudo

O objetivo preliminar desta pesquisa é verificar a comparação das eficiências do coletor óleo de mamona saponificado (OMS) e o oleato de sódio (OS), sendo este último bastante utilizado nas indústrias de beneficiamento de minérios.

Outro objetivo é avaliar a cinética da flotação do Espodumênio, utilizando a escala de microflotação. Para isto, foram necessários um estudo de vários parâmetros, tais como: densidade da polpa (massa do minério), tamanho da partícula, concentração do coletor, fluxo do gás N_2 , todos relacionados com o tempo de flotação.

Este estudo fornece dados que contribuirão para um melhor aproveitamento do minério, analisando a sua granulometria adequada para o processo de concentração realizado em laboratório, no caso, a microflotação.

CAPÍTULO II

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, os princípios relacionados com o termo flotação são examinados, incluindo os fatores considerados pertinentes e importantes para a flotação. Também são descritos os tipos de coletores e feita uma breve definição de microflotação. Na cinética de flotação foram descritos alguns fatores que a influenciam.

2.1 - Princípios

O princípio básico para separação dos minerais de silicatos é a flotação. Os silicatos são os minerais mais abundantes na crosta terrestre, pois são quimicamente similares, mas estruturalmente diferentes. Um exemplo notável é a separação do Espodumênio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Tais separações por flotação são possíveis, porque os silicatos formam cristais com propriedades bem variadas, dependendo da maneira em que a polimerização tetraédrica do Si-O ocorra. Estas diferenças na estrutura do cristal fazem com que os silicatos tenham uma superfície hidrofóbica, uma carga superficial fixa e a superfície do metal carregada, o que é ocasionada devido a quebra das ligações Si-O, gerando uma adsorção eletrostática dos íons coletores que é muito importante na flotação desses minerais. (3, 6 e 7)

Embora os silicatos formem um grupo de minerais de grande complexidade física e química, o aspecto geral das estruturas dos silicatos dependem das seguintes considerações:

i. O átomo Silício (Si) está sempre rodeado por um grupo de quatro átomos de Oxigênio (O), que é esperado devido a razão entre seus raios, conforme a **Figura 2.1(a)**.

Esta sílica tetraédrica é a estrutura única e fundamental nos minerais de silicatos;

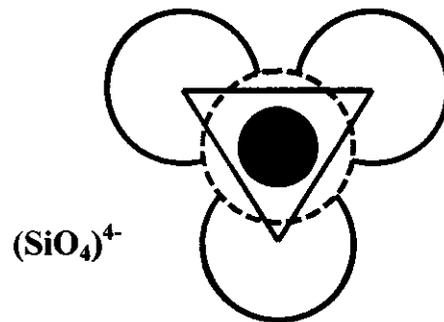


Figura 2.1(a) - Arranjo tetraédrico do $(\text{SiO}_4)^{4-}$.

ii. Estes íons silicatos são polimerizados sofrendo modificações no ângulo ao compartilharem seus elétrons com o Oxigênio, ver **Figura 2.1(b)**

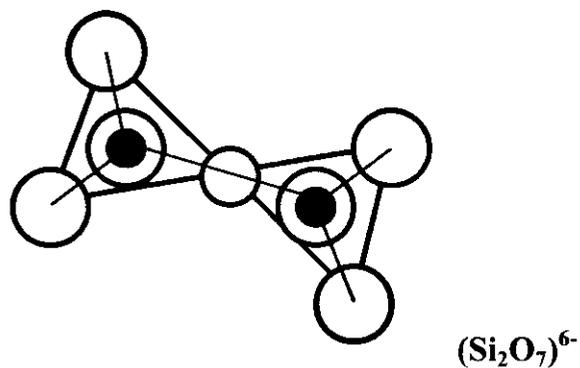


Figura 2.1(b) - Tetraedro duplo de silicatos, $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$.

iii. Como o íon Alumínio (Al^{3+}) é similar ao tamanho do íon Silício (Si^{4+}), então podem ser mutuamente substituídos;

iv. A estrutura e a natureza do cristal de superfícies clivadas dependem do número de átomos de Oxigênio compartilhados entre o tetraedro e a substituição de Al / Si sem o tetraedro. (8)

Como as superfícies dos silicatos são geralmente carregadas, a adsorção não-específica de íons coletores é importante na flotação destes minerais. Tanto coletores catiônicos quanto aniônicos podem ser usados na flotação dos silicatos. No caso de adsorção específica, a interação do coletor com sítios superficiais possibilita uma flotação mais seletiva. O sucesso da flotação seletiva dos silicatos depende, principalmente, do controle do pH, do uso de agentes modificadores e da escolha do coletor.(9)

Através da bibliografia, são resumidos, a seguir, alguns tópicos relevantes à compreensão dos princípios de flotação relacionados com o presente trabalho:

- a. Natureza das superfícies minerais
- b. Interface
- c. Tensão superficial
- d. Adsorção
- e. Bolhas gasosas
- f. Ângulo de contato
- g. Tubo de Hallimond modificado
- h. Dupla camada elétrica
- i. Ponto de carga zero (PCZ)
- j. Ponto isoelétrico (PI)
- l. Ativação
- m. Depressão

a - Natureza das superfícies minerais

A natureza das superfícies minerais são manifestadas através de forças responsáveis pela coesão interna dos corpos.

Gaudin (10) afirma que a suposição de que a superfície de um sólido é parecida com o seu interior não é coerente e tem sido a causa das dificuldades em relação ao mecanismo da flutuação. Em seguida, explica que as superfícies das partículas minerais, após passarem pelo processo de fragmentação ou moagem, ficam expostas a água, ao oxigênio, CO₂ e a muitas outras substâncias presentes em maior ou menor concentração no meio aquoso, resultando, então, deste contato, muitas ações físicas e químicas que acarretam a sua alteração em maior ou menor profundidade, a ponto de não mais saber o que seja uma superfície mineral.

As forças de superfície que são a causa da contaminação da superfície mineral pelos agentes externos são de quatro tipos:

- i. Forças eletrostáticas iônicas ou polares que resultam da fratura de um sólido: Ex: um cristal NaCl, ou seja, um cátion Na⁺ e um ânion Cl⁻.
- ii. Forças de covalência, na qual as superfícies dos corpos podem ser iônica e apolar, sendo mais provável serem polarizadas, ou seja, forças dipolares se manifestam em ampla escala de intensidade.
- iii. Forças mistas covalente-iônicas que ocorre da mesma maneira do caso anterior, envolvendo graus de transição entre as forças iônicas e dipolares.
- iv. Forças de Van der Waals que são da mesma natureza das forças dipolares, destacando que elas são as forças naturais do estado de mínima ou nula atividade superficial dos corpos moleculares, entre os quais sobressai aqueles de natureza hidrocarbônica.

Como conseqüência, as superfícies minerais apresentam propriedades entre as classes das substâncias polares e não polares, conforme escritas abaixo: (5)

Substâncias polares	Substâncias apolares
solúveis em água	insolúveis em água
insolúveis nos solventes orgânicos	solúveis nos solventes orgânicos
ionizáveis	não ionizáveis
condutores quando fundidos	não condutores quando fundidos
altos pontos de fusão e ebulição	baixos pontos de fusão e ebulição
alta constante dielétrica	baixa constante dielétrica

As substâncias polares são afins de água, que é o meio líquido universal dissolvente e são chamadas hidrófilas (ou hidrofílicas), mas não são afins do outro meio fluido universal que é o ar e, por isto, chamam-se pneumofóbicas; reciprocamente, as substâncias apolares são afins do ar (pneumofílicas), mas não são afins da água, daí serem denominadas hidrofóbicas. Também existem alguns compostos orgânicos resultantes da união de uma cadeia carbônica com um radical químico, que são denominados de compostos heteropolares orgânicos e têm grande importância para a flotação, pois possuem uma dupla natureza: **polar** pelo seu radical ou parte química e **apolar** pelo seu radical ou parte hidrocarbônica, daí o nome **heteropolares** que significa dupla afinidade. Na flotação incluem-se, este grupo, os reagentes. (5)

b - Interface

Quando duas fases diferentes se encontram forma-se uma INTERFACE, ou seja, uma superfície concebida teoricamente pelo contato entre os elementos de uma e outra

fase. Ocorre, porém que pode haver vários graus de afinidade entre os elementos de uma e de outra, desde a completa afinidade que pode provocar a mútua dissolução dos elementos entre si (com desaparecimento da interface) até a completa separação física, passando pelos casos intermediários em que se formaria "zona intermediária". Assim, se entende que o conceito de interface é muito importante na flotação, pois abrange desde uma superfície fisicamente definida até uma zona de certa profundidade entre as duas fases, dependendo do grau de mobilidade dos elementos. O que caracteriza essencialmente uma interface são as forças que nela se manifestam em consequência das propriedades das fases em contato. Então, para um sistema de interface, estabelece-se os seus estados em função das suas propriedades. Considerando os três estados fundamentais: sólido, líquido e gasoso, os sistemas de interface podem ser: sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gasoso, líquido-líquido e líquido-gasoso, não existindo o sistema gasoso-gasoso uma vez que os gases se misturam e constituem uma só fase. Estes são os sistemas bifásicos fundamentais que formam sempre interfaces superficiais. (5)

c - Tensão Superficial

A superfície de qualquer corpo é constituída por alguns de seus elementos constitutivos, de tal modo que um elemento da superfície difere de um outro qualquer do interior no seguinte aspecto: apenas uma parte das forças de ligação entre os elementos está saturada para o da superfície, enquanto que todas elas estão saturadas para o elemento do interior. Resulta, então, que o elemento da superfície tem um potencial de ligação disponível, portanto maior que o do interior, isto é, ele possui maior quantidade de energia - Energia Superficial. A resultante das forças de ligação atua no sentido de puxar o elemento

para o interior, e, portanto, de contrair a superfície, como se houvessem componentes superficiais horizontais, no sentido de diminuir a superfície.

Isto é verificado quando uma gota líquida ao cair assume a forma esférica ou, se está apoiada sobre uma superfície, assume a forma de uma calota esférica, e quando há afinidade entre o líquido e a superfície, conforme ilustra a **Figura 2.2**.

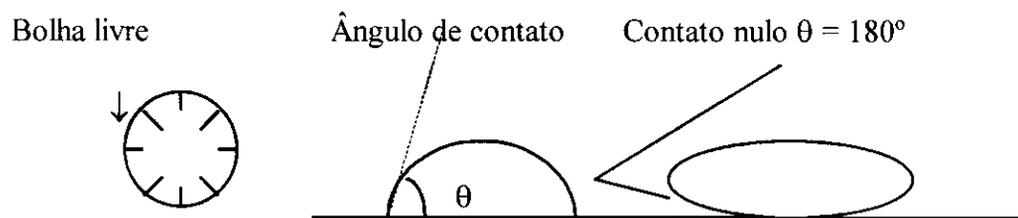


Figura 2.2 - Tensão superficial.

Estas forças não compensadas à superfície relacionadas com a energia superficial manifestam a existência de uma certa Tensão Superficial que é uma membrana de espessura infinitesimal, responsável por vários fenômenos característicos das superfícies, entre eles, os que ocorrem na flotação, através dos quais esta tensão pode ser avaliada. (5)

d - Adsorção

A adsorção é, portanto, o fenômeno da concentração diferencial do soluto entre a superfície e a massa do solvente em função do grau de afinidade coesiva entre soluto e solvente. É um fenômeno energético, capaz de uma ampla escala de intensidades, traduzidas pela variação do calor de adsorção ou por qualquer outro efeito correlacionado. Esses aspectos energéticos melhor se destacam na adsorção gasosa, isto é, na concentração de gases às superfícies sólidas.

Os gases se adsorvem nas superfícies sólidas, recobrando-as com películas de adsorção. O exemplo mais comum é o de embaçamento dos vidros em presença de vapores. Neste caso, a adsorção é produzida pela afinidade entre o gás e a superfície.

A adsorção tem um papel importante na flotação, influenciando a seletividade do processo e a formação de monocamadas. Pode ser física, se for produzida por forças de Van der Waals, devido a atração eletrostática e química quando formar um composto estável na interface, ou seja, não influenciada pelos íons presentes na solução.

(5, 10)

e - Bolhas gasosas

A flotação baseia-se fundamentalmente no fenômeno de adesibilidade das partículas às bolhas gasosas. Quando se injeta um gás através de um líquido puro, formam-se bolhas gasosas, com formas esféricas ou aproximadamente esféricas, que ascendem através do líquido e se desfazem ou explodem junto à superfície, como ilustra a **Figura 2.3**:

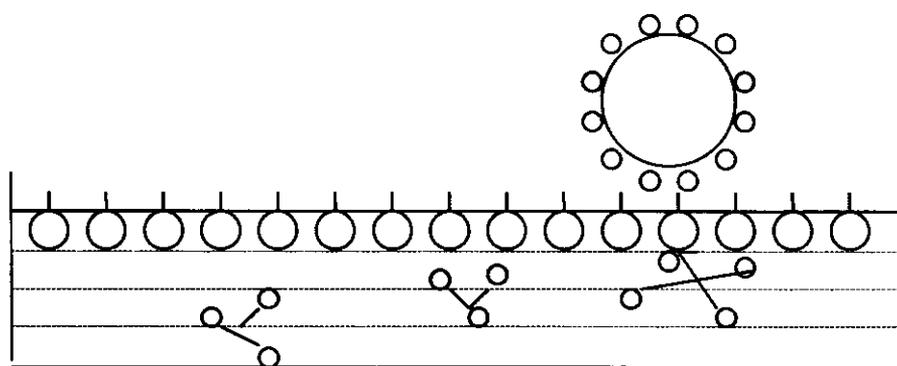


Figura 2.3 - Formação de bolhas gasosas.

Porém, os líquidos não são puros e contém determinadas substâncias espumadoras, as bolhas e espumas não são muito instáveis, e sim, dotadas de uma certa

estabilidade pelo menos temporária. De fato, todos os espumadores são substâncias **heteropolares**, dissociáveis em dois radicais: um deles contém uma cadeia hidrocarbônica e o outro é um radical químico, este totalmente hidrofílico e o outro preponderantemente hidrofóbico ou pneumofílico, graças a sua cadeia hidrocarbônica que, como vimos, constituídas por núcleos de hidrogênio, constituem superfície absolutamente apolar. O que ocorre é que quando dispersos na água, os radicais hidrocarbônicos se reúnem em micelas com as partes apolares voltadas para as dos outros radicais e as partes polares voltadas para a água, tendendo porém, a se rejeitarem para a superfície, onde ficarão com a parte apolar voltada para o ar e a parte polar para a água: uma bolha que se forme no seio do líquido adquire logo uma película de tais radicais cujas partes apolares se dispõem voltadas para o ar e as polares para a água; ao chegarem à superfície estas bolhas recobrem-se de uma dupla película, entre as quais permanecem moléculas de água ou seus íons hidratados, constituindo-se assim a película hidratada da bolha, que pode ascender na atmosfera: mas se vai perdendo a água por evaporação, logo explode, demonstrando que a coesão da película é produzida pelas ligações iônicas da camada hidratada. (5)

Assim, fica caracterizada uma bolha gasosa como sendo uma reduzida massa de gás (geralmente o ar) tendo, quando imersa em água, pelo menos uma película de natureza heteropolar, com a parte hidrofóbica voltada para o exterior, e quando solta na atmosfera, teria, pelo menos, uma dupla película de substância heteropolar tendo como intermediária uma camada hidratada. (10)

f - Ângulo de contato

O ângulo de contato manifesta o grau de afinidade entre as substâncias de interface. Acontece que as condições das superfícies em contato afetam a sua afinidade e, conseqüentemente, o ângulo de contato. O ângulo de contato é característico da afinidade entre as substâncias, dependendo porém do grau de pureza ou descontaminação das suas superfícies. (5)

Para cálculos de energia superficial, o processo de adesão pode ser subdividido em duas etapas. (11) Na primeira etapa, a superfície da bolha é parcialmente ajustada a forma da superfície do sólido, conforme a **Figura 2.4**:

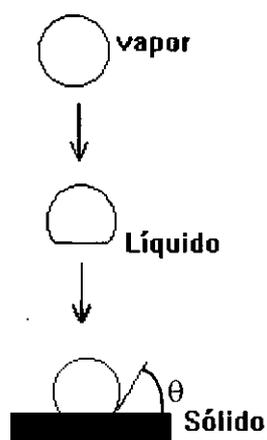


Figura 2.4- Representação esquemática da adesão bolha à superfície do sólido.

No equilíbrio, a bolha assume a forma de esfera, na qual ela exibe uma superfície mínima. A deformação, desta forma, causa uma extensão da superfície. O trabalho reversível consumido por esta extensão representa a contribuição da energia $W(\text{deformação})$, que depende da energia superficial livre da bolha e da forma real da área. Na segunda etapa, a bolha ajustada adere à superfície do sólido. Uma nova interface solução/vapor é formada neste processo, enquanto as interfaces sólido/líquido e

líquido/vapor diminuam. O trabalho reversível envolvido nesta etapa é composto pelas contribuições das energias livres interfaciais específicas γ_{sv} , γ_{sl} e γ_{lv} , respectivamente. Então:

$$W_{ad} = W_{def} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \quad (1)$$

O agregado bolha-partícula é estável se o ganho de energia, deste processo, for bastante alto. Então, para que ocorra flotação, a seguinte relação deve ser satisfeita:

$$W_{def} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} + W_{sep} < 0 \quad (2)$$

Como $W_{def} + W_{sep} \geq 0$, segue que a condição necessária para ocorrer a flotação é:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} < 0 \quad (3)$$

Esta é a condição inversa para a expansão espontânea do líquido, contendo o dado sólido ocorrer, formando um filme de molhabilidade, isto é, $\gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} > 0$ (12, 13). Quando a partícula adere à bolha, o filme líquido entre bolha e partícula se rompe, formando uma nova interface. Este é o processo inverso da molhabilidade, isto é, a superfície da partícula está “sem umidade”.

No contato trifásico gás-sólido-líquido do agregado, assim como para uma gota líquida restante na superfície do sólido, existe um ângulo de contato definido por θ entre as interfaces líquido/vapor e sólido/líquido. De acordo com a equação de Young, o ângulo de contato deve ser calculado pelo equilíbrio mecânico da ação das tensões interfaciais:

$$\gamma_{lv} \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (4)$$

Partindo desta equação, a condição necessária para ocorrer a flotação será:

$$\gamma_{lv} (\cos\theta - 1) < 0 \quad (14) \quad (5)$$

A estabilidade dos agregados bolha / partícula aumenta com o aumento do trabalho negativo de adesão. Se o ângulo de contato for zero, isto é, molhabilidade completa, significa que a flotação não é possível.

Para examinar o efeito da tensão superficial na estabilidade bolha / partícula e sua influência no ângulo de contato, Zisman (14) estudou muitas medições do ângulo de contato com uma variedade de sólidos e líquidos. Suas investigações mostraram que o ângulo de contato sempre diminui com a tensão superficial, de acordo com a **Figura 2.5**.

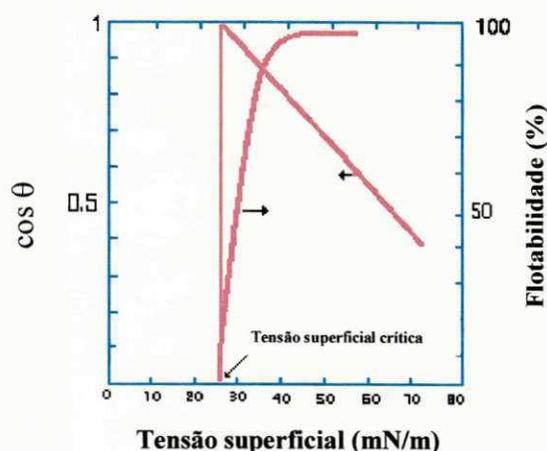


Figura 2.5-Representação esquemática do conceito de Zisman da tensão superficial crítica de molhabilidade e a determinação de γ_c pelo método de flotação.

Usando sólidos e líquidos não polares, os resultados foram gráficos lineares de $\cos \theta$ versus γ_{lv} . A tensão superficial para $\cos \theta = 1$ foi denominada de tensão superficial crítica de molhabilidade (γ_c) de um dado sólido. O valor de γ_c calculado é independente dos líquidos usados e pode, portanto, ser aplicado para caracterizar a molhabilidade de um determinado sólido.

Zisman (14) usou o valor de γ_c (gráfico) para diferenciar entre as superfícies de alta e baixa energia. As superfícies completamente molhadas por água ($\gamma_c \geq 72$ mN/m)

foram denominadas como superfícies de alta energia. Muitos metais e minerais exibem superfícies de altas energias. Superfícies de hidrocarbonetos são energeticamente baixa (γ_c entre 20 e 35 mN/m).

g - Tubo de Hallimond modificado de Dobias

Dobias (15) descreveu uma modificação do tubo de Hallimond para determinação da flotabilidade mineral por dados cinéticos, como ilustra a **Figura 2.6**:

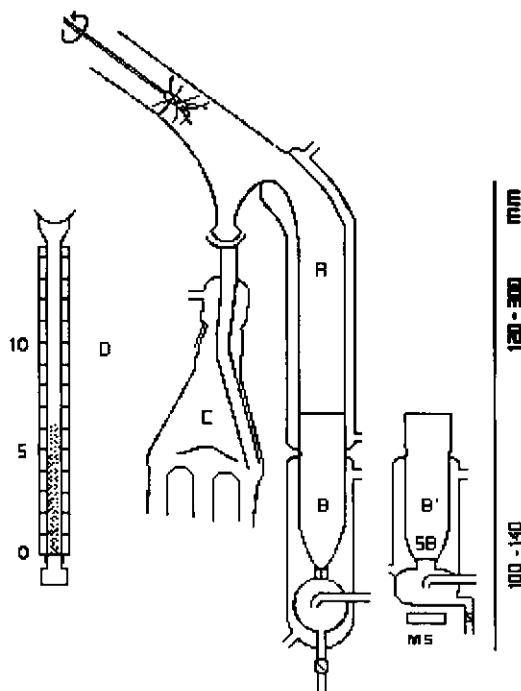


Figura 2.6- Tubo de Hallimond modificado de Dobias.

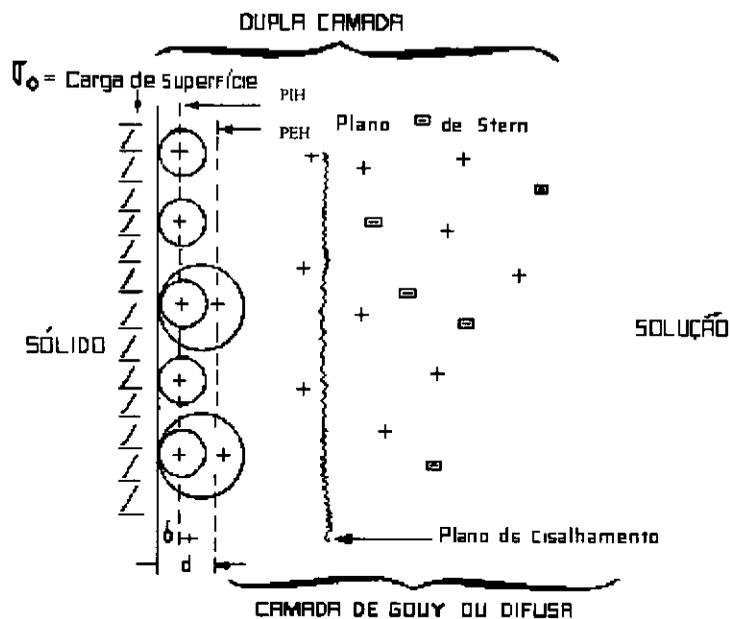
O novo tubo de Hallimond modificado, descrito acima por Dobias (16), está dividido em duas partes A e B e equipado com um frasco coletor C ou um tubo calibrado D. O gás é distribuído por um tubo capilar evitando a obstrução do mesmo. Possui a parte curva cônica com a finalidade de prevenir a reflotação do material. O tubo coletor é rotativo e está equipado com seis ou oito tubos para coletar as frações desejadas, onde o

recolhimento do material flotado está prevenido com rolhas de borrachas. Na parte superior do tubo de flotação contém uma pequena hélice situada na interface ar-solução (gás-liquido) para prevenir distorções nas medições. (16) O tubo D de diâmetro interno 2-4 mm substitui o frasco coletor C, se a agregação das partículas não ocorrer numa concentração baixa de surfactante, então, a taxa de flotação é medida pelo aumento do material recuperado, ou seja, altura da coluna, em mm, onde a altura é conhecida ($I_f = 1$ ou 100 %). Este tubo pode ser conectado a uma balança eletrônica. Para medir o fluxo de gás através do tubo de flotação, Dobias (16) usou um regulador de fluxo Porter DFC - 1400-60 com um redutor de pressão modelo 8286 Kontrol Technik que manteve o fluxo de gás constante numa certa faixa de Δp .

h - Dupla camada elétrica

Quando numa polpa aquosa existe sólidos suspensos, a carga elétrica dos sólidos atrai uma atmosfera de ions de carga contrária. Parte da atmosfera é difusa e a carga de superfície junto com a carga difusa, constituem a dupla camada elétrica. (17, 18)

Na dupla camada elétrica ilustrada na **Figura 2.7** abaixo, temos as seguintes zonas: a carga superficial (limitada ou fixada a superfície), a camada de Stern (constituídas pelos ions contrários mais próximos ou em contato com a superfície), a camada de Gouy ou difusa (constituída de ions na fase aquosa próxima à superfície, seguindo a distribuição de Boltzmann com relação à distância da superfície) e a fase líquida. (17, 19)



- ☐ Co-íon
- ⊕ íon contrário adsorvido especificamente
- ⊕ íon contrário adsorvido não especificamente
- PIH Plano interno de Helmholtz
- PEH Plano externo de Helmholtz

Figura 2.7 - Estrutura da dupla camada elétrica.

A adsorção não-específica na camada de Gouy segue a teoria de Gouy-Chapman para a dupla camada elétrica. As concentrações de íons contrários e co-íons mudam com a distância ao plano externo de Helmholtz segundo a equação:

$$C_{xi} = C_{bi} \exp -Z_i F \psi_x / RT \quad (1)$$

A adsorção específica é decorrente de uma variedade de energias de ligação, sendo melhor descrita por uma combinação da isoterma de adsorção de Langmuir e a teoria da dupla camada elétrica. (19, 20)

O modelo mais simples da dupla camada elétrica está ilustrado na Figura 2.8. No caso 1, existe apenas duas zonas de carga, a carga de superfície e a camada de Gouy. Este modelo só é válido se a ligação for eletrostática, onde os íons contrários da

camada de Gouy encontram-se hidratados. No caso 2, está ilustrada a dupla camada que consiste de três zonas que são a carga superficial, a carga especificamente adsorvida e a camada de Gouy, mostrando que os íons, especificamente adsorvidos, se aproximam mais da superfície do que aqueles não-especificamente adsorvidos. O caso 3 representa a situação em que a adsorção é super equivalente, ou seja, quando os íons especificamente adsorvidos revertem a carga original. (20)

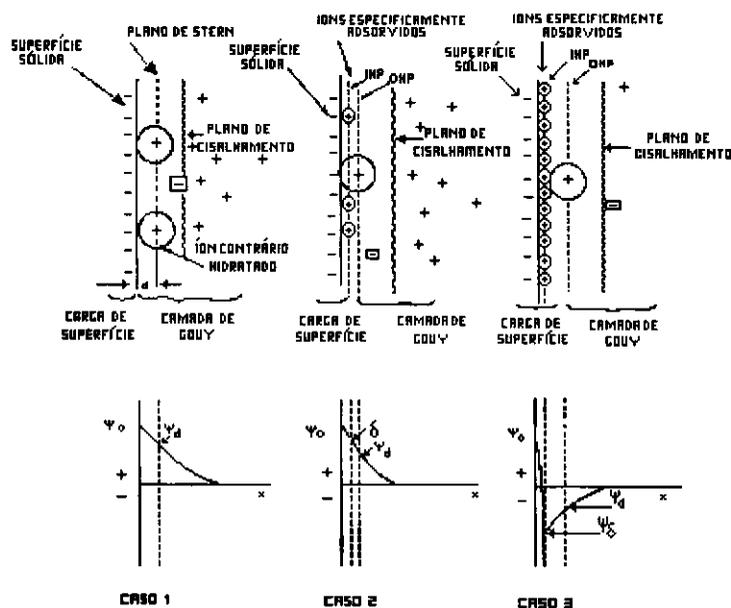


Figura 2.8 - Modelos da dupla camada elétrica.

i - Ponto de carga zero (PCZ)

A dupla camada na interface sólido/solução origina-se de um processo de emissão de íons determinantes da superfície para a solução e, reciprocamente, da emissão de contra íons da solução para a superfície de tal modo que a carga elétrica residual que fica à superfície cria um campo elétrico na interface e que tende a ser anulado por outro campo elétrico criado pela distribuição dos íons da camada difusa. O equilíbrio nesta interface se estabelece quando cessa a migração iônica e o número de cargas positivas se iguala ao

número de cargas negativas, equilibrando-se o campo elétrico. Tal situação se define como “ponto de carga zero”, notado pela sigla PCZ ou da denominação em inglês de “Zero Point of Charge” (ZPC). (4)

j - Ponto isoelétrico (PI)

O equilíbrio é estabelecido mais naturalmente pelo ponto isoelétrico (PI) ou “Iso Electric Point” (IEP), que é o valor do pH para o qual não há cargas livres ou excesso de cargas (positivas ou negativas), não contrabalançadas na interface, admitindo-se que PCZ e PI sejam coincidentes. (4, 5)

l- Ativação

É o mecanismo pelo qual se cria ou se promove a reatividade das superfícies minerais para com os coletores, tornando assim possível a coleta e a flotabilidade, ou seja, a ativação é um processo através do qual a superfície de uma partícula mineral é modificada, fazendo-a reagir mais pronta e fortemente com um coletor. (5)

m - Depressão ou Inibição

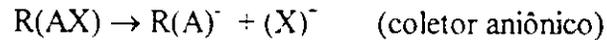
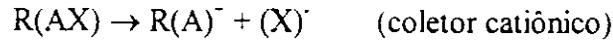
É a função oposta da ativação, tendo por objetivo impedir, anular ou destruir o recobrimento pelicular das partículas para que fiquem impedidas de flutuar. Acontece que este mecanismo da depressão é também seletivo, e isto tem grande importância porque é possível deprimir um dado mineral em presença de outros, do mesmo modo é possível ativar um e deprimir simultaneamente outro, de modo a separá-los na flutuação. (5)

2.2 – Coletores (5)

São substâncias que se adicionam às polpas de flotação com a finalidade específica de produzirem películas pneumófilas à superfície dos minerais. Existem dois tipos de coletores: os coletores neutros ou não polares e os coletores químicos ou heteropolares, que por sua vez podem ser aniônicos e catiônicos.

COLETORES NEUTROS OU NÃO POLARES - são os hidrocarbonetos líquidos de fórmula geral C_mH_n e que são óleos. As fontes naturais dessas substâncias são certos óleos vegetais e o petróleo. Acontece porém, que muitos desses óleos não são constituídos de apenas hidrocarbonetos, contendo ainda outras funções orgânicas como ácidos, carbonetos, ésteres, éteres, etc, sob forma oleosa. De tal modo, muitos outros óleos empregados como coletores não são neutros, no sentido da não polaridade de sua molécula, e sim heteropolares, embora predomine a influência de sua parte hidrocarbônica, cuja natureza é de fato pneumófila e por isto produzindo o mesmo efeito de um óleo neutro. Assim é que os óleos em geral, sejam ou não neutros, se englobam numa categoria de coletores oleosos, geralmente empregados na flotação de certos minerais não polares. (5)

COLETORES QUÍMICOS OU HETEROPOLARES - estes constituem os mais importantes reagentes de flotação, caracterizam-se essencialmente por possuírem um grupamento dotado de atividade química, ligado a uma cadeia hidrocarbônica e capaz de ionizar-se por rompimento de molécula através do próprio grupamento químico, de tal modo que a cadeia hidrocarbônica faça parte de um íon - seja um cátion, dando lugar aos coletores aniônicos. Se, portanto, representarmos a cadeia hidrocarbônica por R e o grupamento químico por AX, a fórmula geral de um coletor será R(AX) e sua ionização se fará segundo as reações:



COLETORES ANIÔNICOS - são os mais importantes dos coletores e se caracterizam pela natureza do grupamento químico, capaz de formar um ânion hidrocarbônico. Os principais grupamentos dos coletores usados são a carboxila (COOH) e as suas semelhantes (estruturalmente) por substituição do átomo de carbono pelo enxofre, pelo fósforo e nitrogênio, isto é. coletores que pertencem às funções orgânicas dos ácidos carboxílicos, tiocarbônicos, tiocarbâmicos, tiossulfônicos e tioleicos, etc. Os coletores aniônicos se dividem em duas categorias: os oxidrídricos - que tem na extremidade iônica do ânion hidrocarbônico um átomo de oxigênio (RCOO⁻), são adequados para coletar minerais oxidados e os sulfidrídricos - que possuem como átomo extremo o de enxofre (ROCS⁻), são adequados para coletar minerais sulfetados. (5)

1- COLETORES CARBOXÍLICOS - são assim chamados por terem como fundamento estrutural a carboxila (COOH). A semelhança da ação coletora desses compostos está na sua ionização, segundo o elo iônico com oxigênio terminal. Podem pois, se representarem por uma fórmula geral CH₃(CH₂)_nX, em que a parte hidrocarbônica está representada pelo modo usual da Química Orgânica para as cadeias alifáticas com n elos intermediários, onde X é o grupo polar carboxílico.

1.a- Ácidos graxos e seus sabões - compreendem principalmente os ácidos carboxílicos e seus sais ou sabões. Assim, a primeira fonte de tais coletores são os óleos e gorduras vegetais, animais e minerais. Sabe-se que os óleos e gorduras vegetais e animais são considerados, por diversos ácidos carboxílicos e seus ésteres ou glicerídeos, os mais comuns dos quais está o ácido oléico, com os seus isômeros, ácidos esteárico, linoléico e

linolênico, todos com cadeia de 18 átomos de carbono, ácido palmítico (C=16), ácido mirístico (C=14), ácido láurico (C=12), etc. O mais comum dos ácidos orgânicos é o oléico, que se encontra em quase todos os óleos vegetais, assim como nos minerais.

O ácido oléico puro é um líquido incolor à temperatura normal, solidificando-se a 4° C e fundindo-se a 14° C, tendo densidade de 0,898.

Talmoil - subproduto da indústria do papel pelo processo do sulfito, constituído principalmente pelo ácido abiético (C=20), contendo naturalmente resíduos sulfurados. É usado para flotar minerais oxidados, tais como a fluorita, a barita, etc. (5)

Óleo de Mamona - o óleo mais importante, constituinte da semente de mamona, é o ácido ricinoléico (C₁₇ H₃₂ OH.COOH). Sua composição está em torno de 87,7 - 90,4 %, quando esterificado com hidróxido de sódio dá origem ao Ricinoleato de Sódio (C₁₇ H₃₂OH.COONa).

1.b- Sulfatos e sulfonatos orgânicos - contém os grupamentos SO₄M, onde M é o elemento sódio ou potássio ligados a cadeias hidrocarbônicas alifáticas ou mistas e aromáticas. Embora sejam mais fracos, possuem maior seletividade e menor sensibilidade à dureza da água, são menos dissociáveis, mas possuem grande atividade superficial nos meios ácidos. Os mais empregados são: Emulsol, duponol, aerosol, etc.

2- COLETORES SULFIDRÍLICOS - a característica fundamental destes coletores é formarem um ânion hidrocarbônico cujo terminal iônico é um átomo de enxofre, quer diretamente ligado a uma cadeia hidrocarbônica, como nos Tiols ou Tioalcoois, quer a esta, indiretamente ligado, através de um grupamento característico dos demais gêneros de coletores. Os mais importantes são: Xantatos, aerofloats, mercaptanas, etc.

COLETORES CATIÔNICOS - caracterizados por terem o radical hidrocarbono ligado a um cátion e, portanto, adequado para ligar-se à superfície dos minerais onde predomine ânions, isto é, minerais ácidos ou acidificados por ativação. Usam-se para flotar os minerais, como o quartzo, os silicatos, as micas, etc. Os coletores pertencentes a esta classe são: Aminas e os sais quaternários de amônio. (5)

2.3 - Microflotação

A microflotação também chamada de flotação em pequena escala, segundo Andery (20), baseia-se nos critérios de flotabilidade que indicam o grau de hidrofobicidade das superfícies minerais. Os testes de microflotação são eficientes na interação entre minerais puros e reagentes específicos.

Nos testes de microflotação realizados em laboratório foram utilizadas partículas minerais de granulometria pequena, ou seja, na faixa de milésimos de milímetros.

2.4 - Cinética de flotação

As contribuições ao estudo da cinética de flotação foram gratificantes, graças aos trabalhos de Zuñiga (21) [1935], Beloglazov (22) [1939], Grunder e Kadur (23) [1940], Volkova (24) [1947] e Sutherland (25) [1948].

Estes foram trabalhos que se identificaram com as diversas variáveis que intervinham no processo de flotação e também algumas relações entre a fração do material com o tempo de flotação, mantendo as variáveis constantes, originando uma relação do tipo cinética. É um estudo de relevada importância, que tende a conhecer o efeito das variáveis e localizar as que determinam o processo de flotação. (22, 23, 24)

Neste campo de investigações, surgiu a necessidade de ser apresentada as variáveis que atuavam nos sistemas de operações industriais de flotação, daí, então, foram avaliadas o tamanho das partículas e outras espécies mineralógicas. (22)

Vários são os fatores que influenciam a cinética de flotação, como a concentração dos reagentes, o tempo de indução da adesão das partículas minerais com bolhas do gás, fluxo do gás, tamanho das partículas, densidade da polpa. (24)

Segundo Mangalam (26) que estudou o comportamento da adsorção dos coletores de ácidos carboxílicos em função das suas concentrações, conseguiu mostrar que, tanto em pH neutro como em meio alcalino, o aumento na adsorção foi verificado, devido ao acréscimo das concentrações dos coletores, então concluiu que esta afirmação se deve ao número de grupos CH_2 na molécula do coletor.

Ralston (27), por sua vez, observou que os sais de ácidos graxos comportam-se como eletrólitos fracos em solução aquosa, diferenciando apenas nas constantes de ionização para os diferentes tamanhos de cadeias, pois em meio alcalino predominam os ânions RCOO^- . Já Peck e Cases (28) concluíram que o mecanismo de adsorção do coletor à superfície mineral em meio alcalino é de origem química, devido à repulsão eletrostática.

Um fator importante é a CCM (concentração crítica de micelas), onde acontece que se a concentração do coletor exceder o valor da CCM ocorrerá a micelização, provocando a formação de agregados e uma limitação da flotabilidade.

Klassen (29) estudou a interferência dos íons H^+ e OH^- na polpa, pois estes afetam a hidratação da superfície mineral, através da adsorção física e/ou química alterando a estabilidade da dupla camada elétrica. Também alteram o grau de dissociação das moléculas do coletor, a composição iônica da polpa e as propriedades elétricas das superfícies minerais.

Gaudin (10) avaliou o efeito do pH no potencial eletrocinético dos minerais, observando que o pH da polpa aumenta os efeitos deste potencial, alterando a especificidade e a natureza do mineral. A concentração iônica da superfície mineral altera o seu potencial. O aumento do pH até regiões alcalinas induzem uma diminuição no potencial

eletrocínético dos minerais. Portanto, a concentração hidrogeniônica tem importância fundamental na hidrofobicidade dos minerais silicatados.

Trahar e Warren (30) estudaram o mecanismo cinético da colisão entre bolhas e partículas e verificaram o aumento da colisão devido ao aumento do tamanho das partículas. Com partículas muito pequenas, a taxa de flotabilidade diminui em razão da dificuldade de se flotar finos. Com o aumento do tamanho das partículas na faixa de 10 a 100 μm , foi obtido o valor máximo de recuperação, mas as razões desta afirmação não estão claras, pois uma das possibilidades é que como as partículas são maiores, a densidade da adesão bolha / partícula assemelha-se a da polpa, uma vez que as bolhas carregadas com partículas são menos flutuantes.

Woodburn (31) propôs um mecanismo de separação das partículas no qual estava incluído o deslocamento da partícula pela bolha através de uma aceleração brusca. Supondo uma função de probabilidade apropriada para separá-las, eles demonstraram que o modelo da taxa de flotação em função do tamanho da partícula obedecia a cinética de primeira ordem.

Segundo Trahar e Warren (30) [1976]; Jameson (32) [1977], a eficiente flotação de partículas finas teve uma maior atenção do que outro aspecto do efeito do tamanho da partícula. A conclusão importante é que a taxa de flotação de partículas finas é menor em relação aos outros tamanhos, devido à diminuição da probabilidade de colisão entre as partículas e as bolhas do gás assim como a redução do tamanho das partículas que foi proposta por Sutherland, 1948 (33); Flint e Howart, 1971 (34); Reay e Ratcliff, 1973 (35).

Portanto, a forma da relação entre a taxa de flotação e o tamanho da partícula ainda não está clara. A mais recente análise teórica sugere que:

$$k \propto d^n \quad (1)$$

onde k é a medida adequada da taxa de flotação, d é o diâmetro médio da partícula e n é o número entre 1 e 2.

Jameson, 1977 (32); Gaudin, 1942 (36); Morris, 1952 (37) avaliaram esta relação e chegaram a informação de que existe um indicativo de linearidade entre k e d , como mostra a **Figura 2.9**.

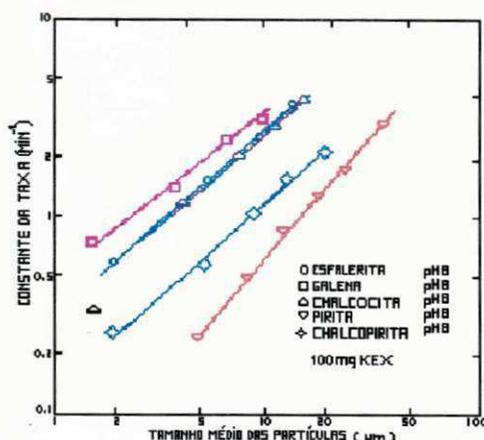


Figura 2.9- Variação da taxa de flotação constante com o tamanho médio das partículas para vários minerais sulfetos.

Os resultados mostram que as taxas constantes de vários minerais, por exemplo, flotação de sulfetos, numa série de testes controlados, foram plotados contra o tamanho das partículas, indicando uma afinidade linear. As constantes taxas foram calculadas pela média da taxa de flotação sobre o primeiro minuto de flotação.

Jowett e Safvi (38) avaliaram a variação da densidade da polpa numa série de testes com carvão. Então, estabeleceram que a equação da taxa de flotação era de primeira ordem. Imaizumi e Inoue (39) variaram a densidade da polpa e observaram que o processo obedecia a mesma ordem, exceto nos casos em que a densidade inicial da polpa possuía

altos valores. Fizeram uma série de testes com o quartzo e obtiveram o mesmo resultado, então concluíram que o processo segue a lei da cinética de primeira ordem.

Tomlinson e Fleming (40) fizeram a caracterização de dois tipos de flotação. A “flotação inibida” (Inhibited flotation) que ocorre em densidades muito altas de material flotável e a taxa de flotação depende somente da velocidade de aeração. Isto significa que todas as bolhas do gás alcançam a espuma saturada de partículas. A “flotação livre” (Free flotation) ocorre em densidades de polpas menores e as partículas serão revestidas com bolhas, indicando que também é um processo de primeira ordem.

Klassen e Mokrousov (29) estudaram os fenômenos do fluxo do gás envolvendo a adesão da bolha / partícula e a recuperação do mineral. Kirchberg e Topfer (41) sugeriram que a precipitação do gás entre as superfícies ásperas das partículas aumentaria a eficiência do processo de flotação. Também estudaram a geração de bolhas gasosas diretamente na polpa e chegaram à conclusão de que esse fenômeno é bastante favorável às partículas de tamanhos bem pequenos.

O passo no controle da taxa de flotação é a colisão inicial e a adesão das partículas às bolhas. (33, 42, 39) Várias teorias foram discutidas e eles concluíram que a taxa de flotação é de primeira ordem com respeito à concentração da partícula. Então, a taxa de equação para a remoção de partículas em uma série de processo é da forma:

$$dC / dt = -kC \quad (2)$$

onde C é a concentração das partículas minerais em unidades de massa / volume, e k é a constante da velocidade de remoção das partículas minerais. O volume escolhido refere-se ao da polpa na célula, ou só água incluindo ou excluindo o gás. A massa refere-se, somente, à porção flotável dos sólidos suspensos. Se a concentração inicial das partículas minerais é C_0 em $t = 0$, a equação (2) pode ser integrada e fica:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (3)$$

Uma série de processos foram estudados intensivamente no laboratório, uma vez que muitos autores testaram dados opostos às predições da equação (2). O modelo mais geral é:

$$dC / dt = -kC^n \quad (4)$$

onde n é a ordem da reação entre bolhas e partículas, o expoente n foi encontrado através de dados experimentais. Arbiter (43) examinou os dados experimentais e considerou a hipótese do mecanismo da taxa como primeira ordem ($n = 1$).

CAPÍTULO III

Materiais e Métodos

3.1- Tubo de Hallimond e o sistema experimental

A parte experimental dos testes de microflotação foi realizada com o tubo de Hallimond modificado, conforme a fotografia da **Figura 3.1**. O tubo de Hallimond foi colocado sobre um agitador magnético com a finalidade de homogeneizar a polpa. O cilindro de gás Nitrogênio foi ligado ao tubo por mangueiras via um rotômetro que mede o fluxo do gás. Este gás atravessa o filtro de vidro sinterizado que está situado na parte inferior do tubo de Hallimond, gerando bolhas uniformes. A flotação das partículas minerais ocorre no contato com as bolhas. A fração flotada do mineral durante o teste foi coletada em um becker, através da parte inclinada do tubo.



Figura 3.1- Fotografia do sistema experimental utilizado para os testes de microflotação desta pesquisa.

3.2- Preparação da amostra de Espodumênio para a flotabilidade

A amostra utilizada é um mineral de Espodumênio proveniente da mina Seridozinho, do município de Juazeirinho, Paraíba.

O procedimento experimental da preparação da amostra para os testes de microflotação é descrito da seguinte forma e mostrado no fluxograma da **Figura 3.2**.

O mineral Espodumênio foi conseguido através do Departamento de Mineração e Geologia em blocos de 164 g, 130 g, 323 g e 250 g. Em seguida, foi pesado e submetido a lavagem com 5ml de HCl diluído (20%) e água destilada, durante 5 minutos, para fins de limpeza (etapas 1 a 3). A amostra de Espodumênio preparada na etapa 3 foi submetida a fratura através de um britador de mandíbula (etapa 4), onde as partículas foram reduzidas a \pm 48 mesh, em seguida, a amostra foi triturada em um moinho de disco (etapa 5).

Posteriormente, a amostra da etapa 5 foi tratada em um moinho (etapa 6), com a finalidade de ocorrer a sua homogeneização. Mais adiante, aconteceu o peneiramento (etapas 7 e 8), onde a faixa utilizada foi de 230 a 150 μm (-65 a +100 mesh), 150 a 75 μm (-100 a +200 mesh) e 75 a 48 μm (-200 a +300 mesh). Finalmente, a amostra é pesada em porções iguais de 1g (etapa 9) e separadas em frascos limpos e fechados, os quais foram utilizados durante a realização dos testes de microflotação (etapas 10 a 12)

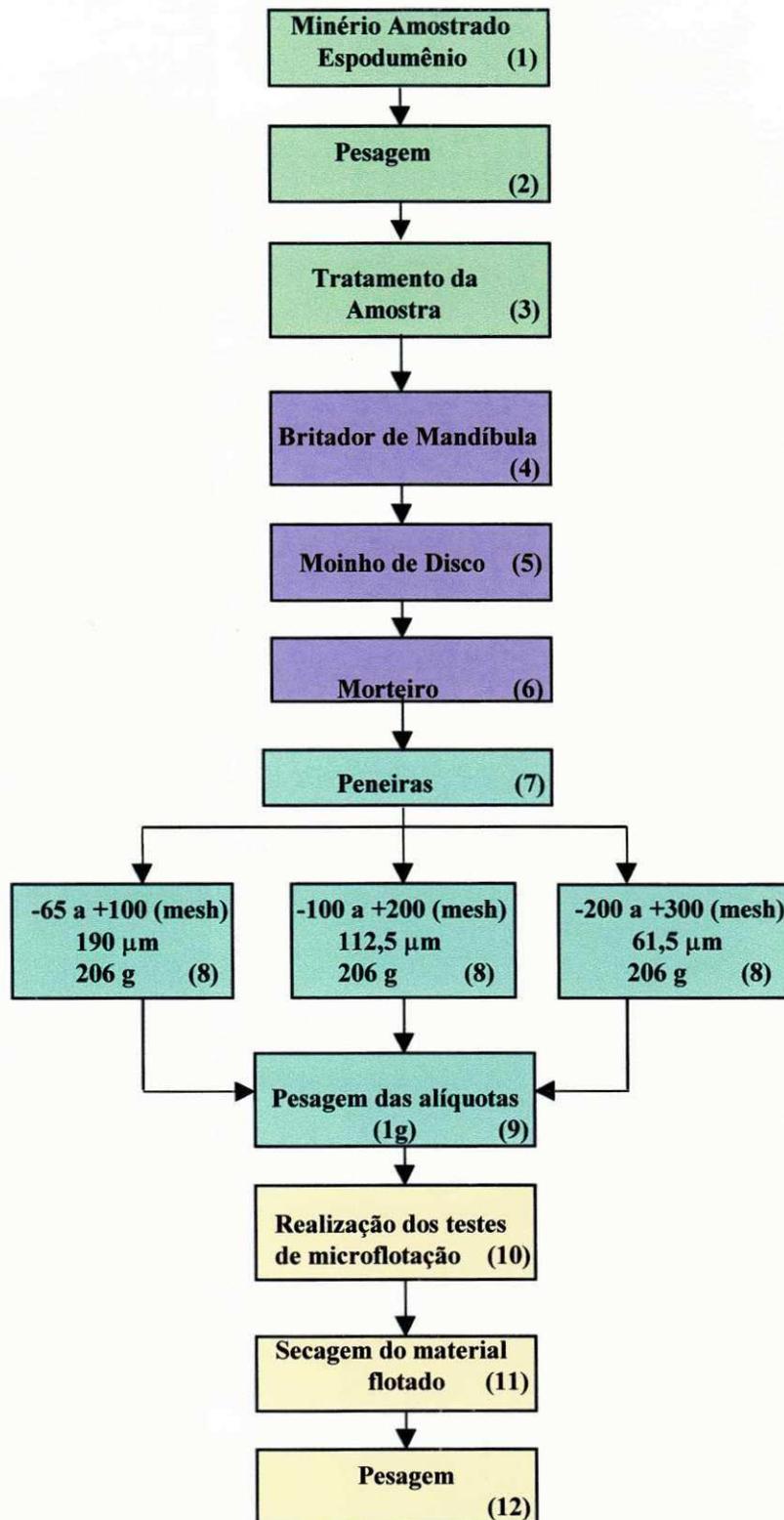


Figura 3.2- Fluxograma referente as etapas de preparação do Espodumênio para a realização dos testes de microflotação. Etapas: 1 a 3 preparação da amostra, 4 a 6 fragmentação, 7 a 9 classificação granulométrica e 10 a 12 teste de microflotação.

3.3- Preparação das soluções saponificadas (óleo de mamona e oleato de sódio) e também as diluições

O reagente utilizado foi o coletor óleo de mamona que foi submetido a uma saponificação. Esta saponificação foi realizada segundo o procedimento experimental:

Inicialmente, as amostras foram pesadas (ácido oléico, óleo de mamona e NaOH). Para isso foram utilizados os seguintes cálculos:

- $PM_{(\text{coletor})} = 282 \text{ g}$ (para o ácido Oléico)

$$1 \text{ mol/l} \dots\dots\dots 282 \text{ g}$$

$$1 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \dots\dots\dots X$$

- $PM_{(\text{coletor})} = 298 \text{ g}$ (para o óleo de mamona)

$$1 \text{ mol/l} \dots\dots\dots 298 \text{ g}$$

$$1 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \dots\dots\dots X'$$

- $PM_{(\text{NaOH})} = 40 \text{ g}$

$$1 \text{ mol/l} \dots\dots\dots 40 \text{ g}$$

$$1 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \dots\dots\dots Y$$

De posse dos cálculos, iniciou-se a saponificação. Após as pesagens, as soluções foram misturadas e aquecidas em fogo brando até o acontecimento da saponificação, ou seja, a visualização desta saponificação foi perceptível aos olhos, pois ocorreu uma mudança de coloração e a solução tornou-se límpida em torno do pH 13,1. Em seguida, deixou-se esfriar a solução e guardou-se em um balão volumétrico.

Para se trabalhar com as diluições desejadas das soluções do coletor nas concentrações menores do que a da solução saponificada, utilizou-se a seguinte equação:

$$M \cdot V = M' \cdot V'$$

onde M e V são, respectivamente, a concentração e o volume da solução concentrada e M' e V' são a concentração e o volume da solução diluída.

3.4- Programação dos testes cinéticos de microflotação

Os testes de microflotação foram programados com o objetivo de estudar-se os efeitos dos seguintes parâmetros sobre a flotabilidade do mineral: (i) efeito da concentração do coletor óleo de mamona sobre a flotabilidade do Espodumênio, (ii) efeito do pH dos coletores na polpa, (iii) efeito da densidade da polpa sobre a fração do minério flotado por minuto, (iv) efeito da granulometria do Espodumênio sobre a sua flotabilidade e (v) efeito do fluxo do gás N₂ sobre a flotabilidade do mineral. As condições destes testes foram escolhidas com base em testes preliminares explorativos e a literatura específica.

Para verificar o efeito da concentração do coletor sobre a flotabilidade do Espodumênio, escolheu-se a faixa de concentração (0,1; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0) x 10⁻⁴ M, o tempo de flotação de 5 minutos e pH igual a 8.

Com relação ao pH dos coletores na polpa, foram escolhidos as respectivas faixas de pH (3, 5, 7, 8, 9 e 10) com um tempo de flotação de 5 minutos.

No efeito da densidade da polpa, trabalhou-se com a respectiva variação de massa (0,5; 1,0; 1,3 e 1,5) g, no tempo de flotação de 1 minuto e pH igual a 8.

No efeito da granulometria, variou-se a faixa de diâmetro (230 a 150, 150 a 75 e 75 a 48) µm e o tempo de flotação (1, 3, 5, 8 e 15) min, permanecendo o pH igual a 8 e a concentração 2 x 10⁻⁴ M. Posteriormente, trabalhou-se com os (190; 112,5 61,5) µm relativos as três faixas granulométricas, mantendo-se as mesmas condições.

Verificando o efeito do fluxo do gás N_2 estudou-se a variação do fluxo na faixa (30, 60 e 120 ml/min) com o tempo de flotação (1, 3, 5, 8 e 15) min, mantendo-se o pH igual a 8 e a concentração de 2×10^{-4} M.

Para verificação do teste do modelo cinético de 1ª ordem foi utilizado a equação (2) do Capítulo II:

$dC / dt = kC^n$, onde supondo $n = 1$, tem-se $dC / dt = kC$. Integrando, temos:

$\int dC / C = \int k dt$. Aplicando log, temos:

$$\ln C / C_0 = kt$$

A dependência da flotabilidade do mineral Espodumênio com o diâmetro médio das partículas foi analisada conforme a equação (1) do Capítulo II:

$k \propto d^n$, que aplicando log, temos:

$$\log k = \log k' + n \log d$$

3.5- Procedimento dos testes de microflotação

A parte experimental foi realizada com o tubo de Hallimond modificado, bastante usado para testes de microflotação, conforme está ilustrado na **Figura 3.3**.



Figura 3.3 - Fotografia do tubo de Hallimond utilizado nesta pesquisa para os testes de microflotação.

Para iniciar os testes de microflotação no tubo de Hallimond, foi medido 120 ml da solução do coletor com concentração conhecida (2×10^{-4} M). Em seguida, verificou-se o pH desta solução. Quando necessário, corrigiu-se para um pH em torno de 8 (faixa de alcalinidade) com soluções reguladoras como HCl e NaOH. Em seguida, colocou-se o minério (1g) junto com o coletor no tubo de Hallimond e deixou-se agitar a suspensão por cinco minutos sobre um agitador magnético. Iniciou-se a flotação com tempo e fluxo desejados, os quais também foram controlados. Terminado o tempo desejado, o pH da suspensão foi novamente medido e a mesma coletada em dois beakers, um para o flotado e o outro para o não-flotado. Finalmente, as suspensões foram levadas a estufa e após a secagem pesadas em uma balança analítica.

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussão

Neste capítulo, serão discutidos os resultados obtidos sobre os testes de microflotação por tubo de Hallimond modificado do mineral Espodumênio, com relação aos efeitos dos seguintes aspectos: comparação da eficiência dos coletores (óleo de mamona saponificado e oleato de sódio), pH da polpa, influência da concentração dos coletores, densidade da polpa, tamanho da partícula, fluxo do gás N_2 e o modelo cinético de flotação.

Este estudo foi conduzido numa única fase, objetivando-se identificar os parâmetros de flotação, utilizando-se cristais de Espodumênio. Nesta fase, foi utilizada uma microcélula de flotação (tubo de Hallimond modificado) que pode ser visualizada na fotografia da **Figura 3.3**. Esta microcélula de vidro sinterizado, utilizada na flotação em microescala, oferece duas vantagens: a contaminação do sistema é mantida num nível mínimo, e, em segundo lugar, envolve pequenas quantidades do mineral acarretando numa boa reprodutibilidade dos resultados, fato este confirmado no presente estudo.

4.1- Influência do pH na flotabilidade do Espodumênio

O estudo da influência do pH na flotabilidade do Espodumênio foi realizado na faixa de pH entre 2 e 12. Os resultados obtidos com os coletores “OMS” e “OS” são observados na **Figura 4.1**.

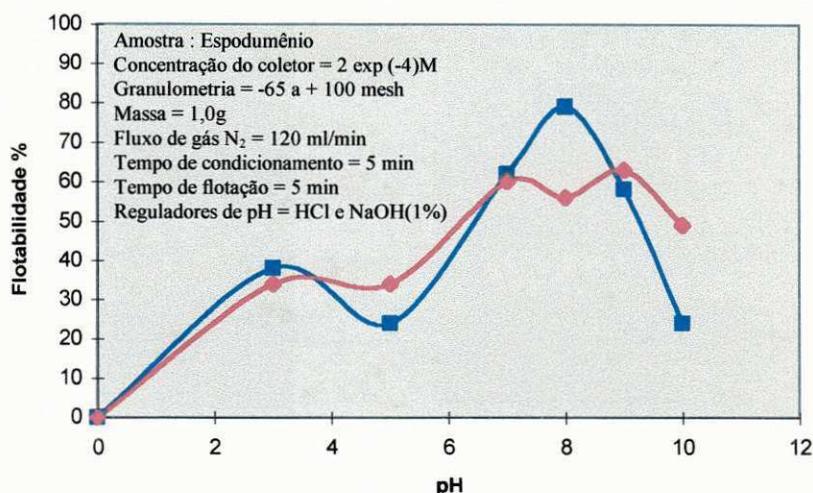


FIGURA 4.1 - Efeito do pH dos coletores oleato de sódio e mamona saponificada sobre a flotabilidade do Espodumênio (■ oleato e ◆ mamona).

TABELA 1 - Resultados referentes ao pH do Espodumênio e a figura 4.1.

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO SISTEMA		
Amostra	Espodumênio	
Granulometria (mesh)	-65 a + 100	
Massa (g)	1,0	
Concentração do coletor exp(-4) M	2	
Fluxo do gás (ml/min)	120	
Tempo de condicionamento (min)	5	
Tempo de flotação (min)	5	
Reguladores de pH	HCl e NaOH (1%)	
DADOS OBTIDOS		
pH	FLOTABILIDADE (%)	
	OLEATO	MAMONA
0	0	0
3	38	34
5	24	34
7	62	60
8	79	56
9	58	63
10	24	49

Analisando os resultados obtidos neste gráfico e levando em consideração as recuperações obtidas, observa-se que:

(i) entre pH 3 e 5, ocorreu um decréscimo no grau de hidrofobicidade do Espodumênio, provocado provavelmente, pela competição do ânion do coletor e/ou ânion

do mineral (OH) com os íons H^+ do pH corrigido, influenciando as propriedades superficiais dos minerais.

(ii) acima de pH 5, verificou-se um acréscimo no potencial eletrocinético deste mineral aumentando, conseqüentemente, a adsorção dos coletores. Aqui neste intervalo, os coletores foram bem adsorvidos, ou seja, as partículas minerais se adsorveram as bolhas, aumentando assim a flotabilidade.

(iii) finalmente, a melhor flotabilidade obtida ocorreu na faixa de pH entre 7 e 9, neste caso, a espécie coletora é um sal ácido carboxílico, $R - COONa^+$, que para o "OS" em pH 8 e "OMS" em pH 9, encontram-se plenamente estabilizado. Entretanto, para pHs acima deste valores, provavelmente, haverá um aumento na competição entre íons do mineral e outros existentes no meio, provocando um decréscimo na recuperação do Espodumênio. Para estudos posteriores, fixou-se pH 9, onde a recuperação obtida está em torno de 63 % "OMS" e pH 8 para 80 % "OS".

4.2 - Comparação da eficiência dos coletores Óleo de Mamona Saponificado, "OMS" com o Oleato de Sódio, "OS"

Podemos observar na Figura 4.2, os resultados da flotação do mineral Espodumênio, entre os coletores "OMS" e "OS", mantendo-se fixo o pH em 8.

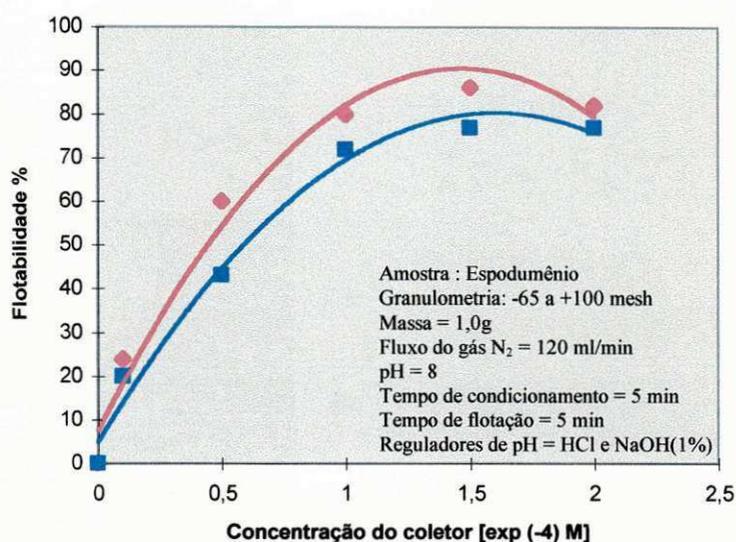


FIGURA 4.2 - Efeito da concentração dos coletores oleato de sódio e manona saponificada sobre a flotabilidade do Espodumênio. (♦ oleato e ■ mamona).

TABELA 2 - Resultados referentes a concentração dos coletores e a figura 4.2.

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO SISTEMA		
Amostra	Espodumênio	
Granulometria (mesh)	-65 a + 100	
Massa (g)	1,0	
Fluxo do gás (ml/min)	120	
pH	8	
Tempo de condicionamento (min)	5	
Tempo de flotação (min)	5	
Reguladores de pH	HCl e NaOH (1%)	
DADOS OBTIDOS		
CONCENTRAÇÃO DO COLETOR exp(-4) M	FLOTABILIDADE (%)	
	OLEATO	MAMONA
0	0	0
0,1	24	20
0,5	60	43
1,0	80	72
1,5	86	77
2,0	82	77

Verificamos nesta Figura, portanto, a eficiência dos dois coletores. Observa-se neste gráfico, que o material flotado aumenta inicialmente com a concentração do coletor. A partir da concentração de $1,5 \times 10^{-4}$ M, observou-se uma estabilização na recuperação do Espodumênio em torno de 77 %. Acima desta concentração, ocorreu uma sensível diminuição na superfície de adsorção dos coletores em estudo, resultando num decréscimo acentuado nas propriedades coletoras. Provavelmente, provocado por um excesso destes reagentes na interface sólido/líquido, acarretando a formação de monocamadas, caso a adsorção predominante seja eletrostática. Este fenômeno resulta na micelização (concentração crítica de micelas - CCM). Para a confirmação desta hipótese, será necessário fazer um estudo da "CCM" do coletor em função do pH, bem como diversos estudos de concentração a diferentes valores de pHs.

4.3- Efeito da densidade da polpa

A densidade da polpa é um fator importante, pois existe uma ótima percentagem para que o processo seja realizado. A Figura 4.3, ilustra o comportamento da taxa de flotação (fração flotada / min) em função da massa do minério, o que indica que a taxa de flotação aumenta proporcionalmente a massa do minério.

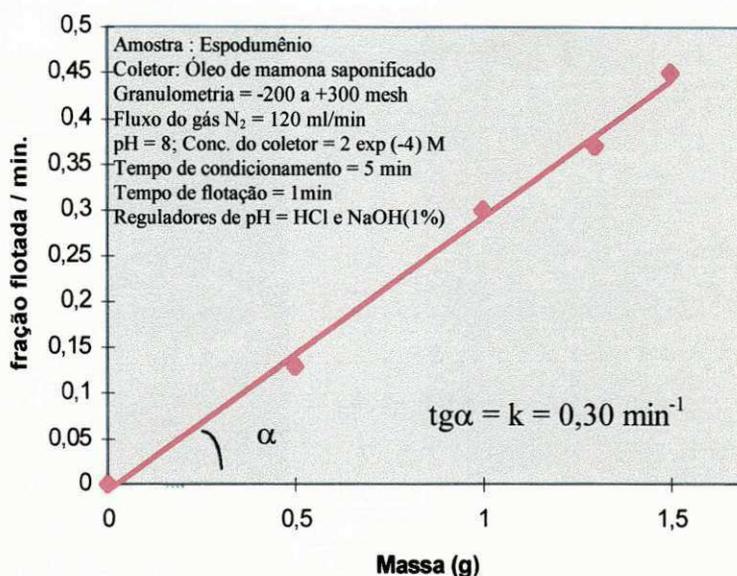


FIGURA 4.3 - Efeito da densidade da polpa (massa do minério em 120 ml da polpa) sobre a fração do minério flotado por minuto.

TABELA 3 - Resultados referentes a massa do minério e a figura 4.3.

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO SISTEMA	
Amostra	Espodumênio
Coletor	Óleo de mamona saponificado
Concentração do coletor exp(-4) M	2
Granulometria (mesh)	-200 a +300
Fluxo do gás (ml/min)	120
pH	8
Tempo de condicionamento (min)	5
Tempo de flotação (min)	1
Reguladores de pH	HCl e NaOH (1%)
DADOS OBTIDOS	
MASSA (g)	FLOTABILIDADE (%)
0,5	13
1,0	30
1,3	37
1,5	45

Isto é evidente, pois se inicialmente a massa era 0,5 g de Espodumênio em 120ml da polpa que correspondeu a uma flotabilidade de 13 %, e no próximo ensaio, se a massa for aumentada, conseqüentemente, teremos mais partículas do mineral no mesmo volume da

suspensão, aumentando proporcionalmente a flotabilidade, como foi observado. O valor de k calculado experimentalmente foi de $0,30 \text{ min}^{-1}$.

4.4- Efeito da granulometria do Espodumênio

Observa-se na **Figura 4.4**, o estudo da influência do tempo de flotação na recuperação do Espodumênio, em três faixas granulométricas, mantendo-se constante o pH, fluxo de gás, tempo de condicionamento, utilizando como coletor “OMS” e concentração do coletor $2 \text{ exp}(-4) \text{ M}$.

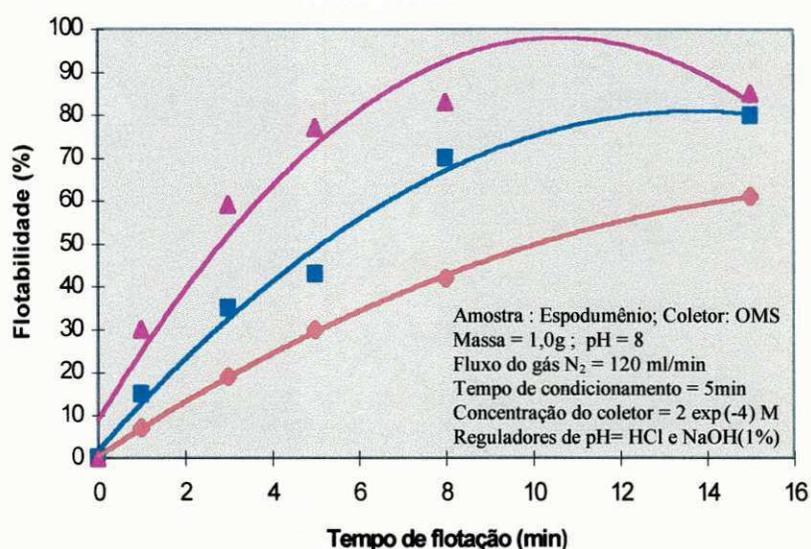


FIGURA 4.4 - Efeito da granulometria do Espodumênio sobre a sua flotabilidade (◆ -65 a +100 mesh, ■ -100 a +200 mesh e ▲ -200 a +300 mesh).

TABELA 4 - Resultados referentes a granulometria do Espodumênio e a figura 4.4.

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO SISTEMA			
Amostra	Espodumênio		
Coletor	Óleo de mamona saponificado		
Massa (g)	1,0		
Fluxo do gás (ml/min)	120		
pH	8		
Tempo de condicionamento (min)	5		
Concentração do coletor $\text{exp}(-4)$ M	2		
Reguladores de pH	HCl e NaOH (1%)		
DADOS OBTIDOS			
TEMPO DE FLOTAÇÃO (min)	FLOTABILIDADE (%)		
	-65 a +100 (mesh)	-100 a +200 (mesh)	-200 a +300 (mesh)
1	7	15	30
3	19	35	59
5	30	43	77
8	42	70	83
15	61	80	85

A percentagem de flotabilidade aumentou para as três faixas granulométricas até 8 minutos. Acima deste tempo, verificou-se uma estabilidade na flotabilidade. Observou-se também, que para moagens mais finas, a recuperação ficou em torno de 80 %. Enquanto que, para partículas mais grossas, a recuperação ficou abaixo desta percentagem. Baseado nestes resultados, selecionou-se dois parâmetros importantes no processo de hidrofobicidade, que foram: o tempo de flotação, onde o tempo ótimo foi de 8 minutos e para o diâmetro médio entre 75 a 48 μm na faixa de granulometria estudada.

Este comportamento do gráfico era esperado, devido ao aumento do tempo de flotação, a concentração das partículas do Espodumênio em suspensão diminui, ocasionando uma diminuição da taxa de flotação, que está relacionada ao mecanismo cinético de colisão efetiva das partículas com as bolhas do gás.

Os dados obtidos na **Figura 4.5** abaixo foram baseados nos resultados da figura anterior, visto que cada curva representa a variação da flotabilidade no dado tempo de flotação em função do diâmetro médio das partículas.

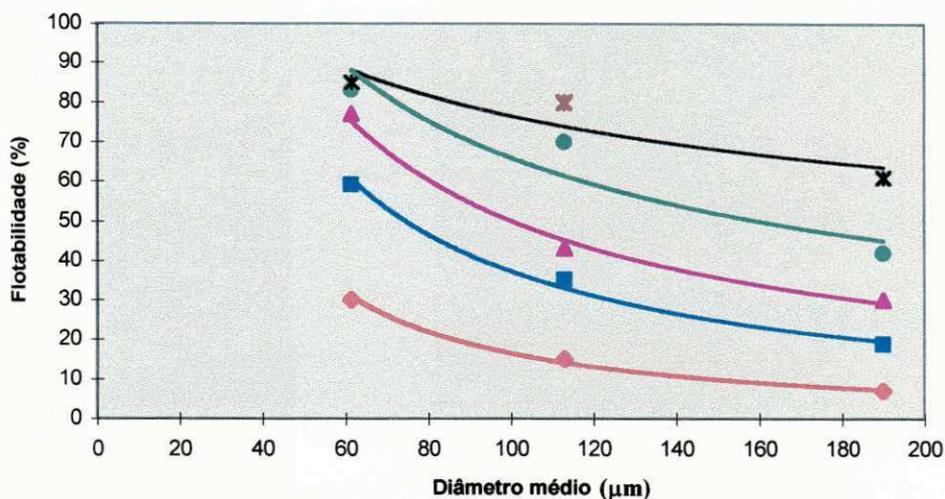


FIGURA 4.5 - Efeito do diâmetro médio das partículas sobre a sua flotabilidade (♦ 1 min, ■ 3 min, ▲ 5 min, ● 8 min e ✖ 15 min). As condições do sistema são as mesmas da Figura 4.4.

TABELA 5 - Resultados referentes ao diâmetro médio das partículas do Espodumênio e a figura 4.5.

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO SISTEMA					
Amostra	Espodumênio				
Coletor	Óleo de mamona saponificado				
Massa (g)	1,0				
Fluxo do gás (ml/min)	120				
pH	8				
Tempo de condicionamento (min)	5				
Concentração do coletor exp (-4) M	2				
Reguladores de pH	HCl e NaOH (1%)				
DADOS OBTIDOS					
DIÂMETRO MÉDIO (µm)	FLOTABILIDADE (%)				
	1 min	3 min	5 min	8 min	15 min
61,5	30	59	77	83	85
112,5	15	35	43	70	80
190	7	19	30	42	61

A diminuição da flotabilidade com o aumento do diâmetro médio das partículas pode ser compreendida em termos que, para o caso de maior tamanho de partículas, a concentração da mesma diminui, portanto, ocorre uma menor flotabilidade.

4.5- Efeito do fluxo do gás Nitrogênio

Verifica-se na **Figura 4.6** abaixo, o efeito do fluxo do gás N₂ em função do tempo e da flotabilidade do Espodumênio.

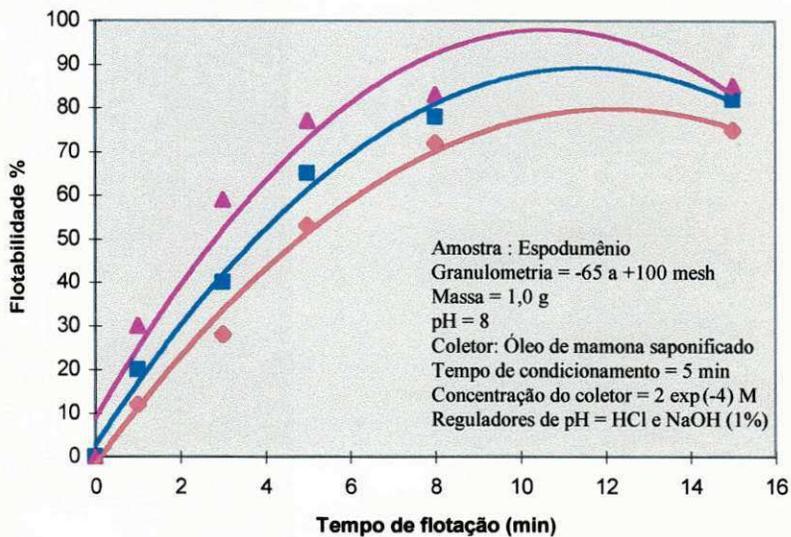


FIGURA 4.6 - Efeito do fluxo do gás Nitrogênio sobre a flotabilidade do Espodumênio (▲ 120 ml/min, ■ 60 ml/min e ◆ 30 ml/min)

TABELA 6 - Resultados referentes a variação do fluxo do gás Nitrogênio e a figura 4.6.

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO SISTEMA			
Amostra	Espodumênio		
Coletor	Óleo de mamona saponificado		
Granulometria (mesh)	-100 a +200		
Massa (g)	1,0		
pH	8		
Tempo de condicionamento (min)	5		
Concentração do coletor (exp ⁻⁴ M)	2		
Reguladores de pH	HCl e NaOH (1%)		
DADOS OBTIDOS			
TEMPO DE FLOTAÇÃO (min)	FLOTABILIDADE (%)		
	30 (ml/min)	60(ml/min)	120 (ml/min)
0	0	0	0
1	12	20	30
3	28	40	59
5	53	65	77
8	72	78	83
15	75	82	85

A flotabilidade aumenta inicialmente com o fluxo do gás até o tempo de 8 minutos em torno de 80 %, isto é evidente devido a passagem de fluxo, pois se passa mais fluxo, conseqüentemente, gera maior quantidade de bolhas gasosas, originando maior número de partículas aderidas, acarretando numa boa flotabilidade. Após este tempo, percebe-se uma estabilização, pois a condição máxima de flotabilidade foi atingida.

Na **Figura 4.7**, cada curva representa a flotabilidade em função do fluxo do gás N_2 para um dado tempo de flotação. Observa-se que:

(i) as três primeiras curvas mostram a diferença entre a flotabilidade de 1 até 5 minutos de tempo de flotação, pois neste intervalo de tempo ainda existe uma boa concentração de partículas a serem flotadas.

(ii) nas últimas duas curvas que representam os tempos de 8 e 15 minutos, observa-se uma quase sobreposição das mesmas, porque chegou-se ao limite de flotabilidade, onde com a continuidade não existe mais partículas a serem flotadas.

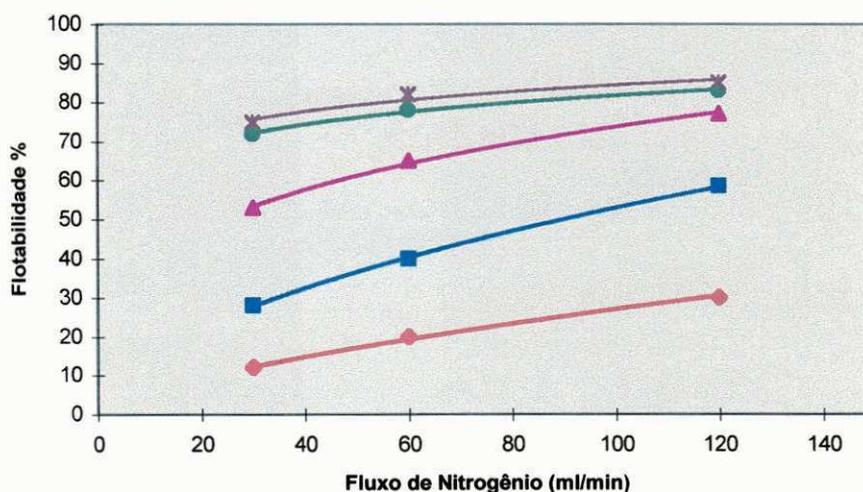


FIGURA 4.7- Efeito do fluxo do gás Nitrogênio sobre a flotabilidade do Espodumênio (♦ 1min, ■ 3 min, ▲ 5min, ● 8min e ✱ 15min). As condições do sistema são as mesmas da Figura 4.6.

TABELA 7 - Resultados referentes ao fluxo do gás Nitrogênio (ml/min) e a figura 4.7.

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO SISTEMA					
Amostra	Espodumênio				
Coletor	Óleo de mamona saponificado				
Granulometria (mesh)	-100 a +200				
Massa (g)	1,0				
pH	8				
Tempo de condicionamento (min)	5				
Concentração do coletor (exp ⁻⁴ M)	2				
Reguladores de pH	HCl e NaOH (1%)				
DADOS OBTIDOS					
FLUXO DO GÁS NITROGÊNIO (ml/min)	FLOTABILIDADE (%)				
	1 min	3 min	5 min	8 min	15 min
30	12	28	53	72	75
60	20	40	65	78	82
120	30	59	77	83	85

4.6- Teste do modelo cinético de 1ª ordem

Para verificação do teste do modelo cinético de 1ª ordem foi utilizado a equação (2) do Capítulo II:

$dC / dt = kC^n$, onde foi suposto $n = 1$, fica $dC / dt = kC$. Integrando, temos:

$\int dC / C = \int k dt$. Aplicando log, temos:

$$\ln C / C_0 = kt$$

A Figura 4.8 ilustra a verificação do modelo cinético de 1ª ordem, a partir dos dados obtidos no estudo do efeito da granulometria do item 4.4. Observa-se que os valores de $\ln C_0 / C$ (onde C_0 e C são as concentrações inicial e residual do mineral na suspensão) em função do tempo de flotação, os quais ajustam-se linearmente para os três diâmetros médios das partículas 61,5 μm , 112,5 μm e 190 μm . Os valores das três constantes da taxa de flotação (k) calculadas foram respectivamente, 0,06; 0,14 e 0,36 min^{-1} .

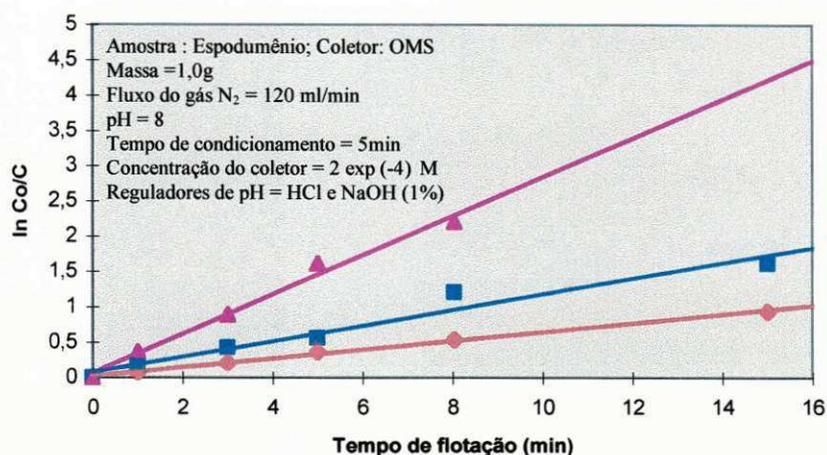


FIGURA 4.8 - Variação de $\ln Co/C$ em função do tempo de flotação do Espodumênio.
 [♦ 190 μm ($k = 0,06 \text{ min}^{-1}$), ▲ 112,5 μm ($k = 0,14 \text{ min}^{-1}$) e ■ 61,5 μm ($k = 0,36 \text{ min}^{-1}$)]

TABELA 8 - Resultados referentes a variação de $\ln Co / C$ e a figura 4.8.

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO SISTEMA			
Amostra	Espodumênio		
Coletor	Óleo de mamona saponificado		
Massa (g)	1,0		
Fluxo do gás (ml/min)	120		
pH	8		
Tempo de condicionamento (min)	5		
Concentração do coletor ($\text{exp}^{-4} \text{ M}$)	2		
Reguladores de pH	HCl e NaOH (1%)		
DADOS OBTIDOS			
TEMPO DE FLOTAÇÃO (min)	$\ln Co / C$		
	190 (μm)	112,5 (μm)	61,5 (μm)
1	0,07	0,16	0,36
3	0,21	0,43	0,89
5	0,36	0,56	1,47
8	0,54	1,20	1,89
15	0,94	1,61	1,89

A **figura 4.9** representa a variação de $\log k$ em função de $\log d$ para a finalidade do cálculo do valor da constante, onde n obedece à forma $k \propto d^n$. Os pontos experimentais ajustam-se linearmente, resultando no valor determinado experimentalmente

de $n = 1,4$ que corresponde a literatura específica, onde n varia entre 1 e 2 para o minério galena. (30 e 32)

A dependência da flotabilidade do mineral Espodumênio com o diâmetro médio das partículas foi analisada conforme a equação (1) do Capítulo II:

$k \propto d^n$, que aplicando log, temos:

$$\log k = \log k' + n \log d$$

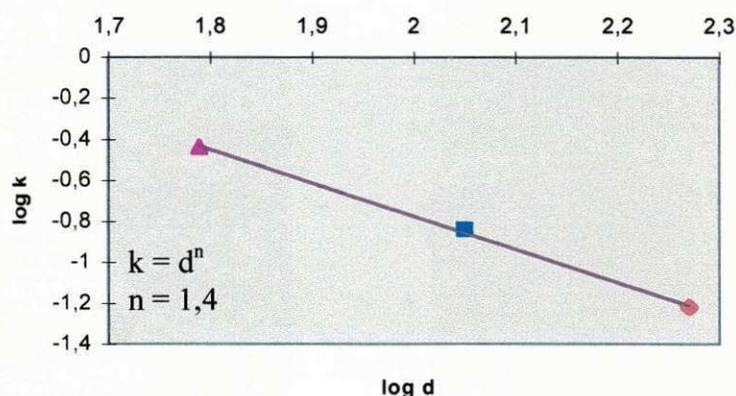


FIGURA 4.9 - Variação de $\log k$ em função de $\log d$. (▲ 61,5 μm , ■ 112,5 μm e ◆ 190 μm)

As condições do sistema são as mesmas da Figura 4.8.

TABELA 9 - Resultados referentes a variação de $\log k$ e a figura 4.9.

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO SISTEMA	
Amostra	Espodumênio
Coletor	Óleo de mamona saponificado
Massa (g)	1,0
Fluxo do gás (ml/min)	120
pH	8
Tempo de condicionamento (min)	5
Concentração do coletor (exp^{-4} M)	2
Reguladores de pH	HCl e NaOH (1%)
DADOS OBTIDOS	
log k	log d
-1,22	2,27
-0,85	2,05
-0,44	1,79

CAPÍTULO V

Conclusões

Com base nos resultados obtidos do presente estudo em relação com a verificação das eficiências dos coletores Óleo de mamona saponificado e Oleato de sódio sobre a flotabilidade do mineral Espodumênio, o estudo cinético relacionado aos efeitos do pH da polpa, da densidade da polpa, do tamanho das partículas do Espodumênio, do fluxo de gás N_2 e o teste do modelo cinético de primeira ordem, pode-se concluir que:

(i) o coletor utilizado Ricinoleato de sódio (óleo de mamona saponificado) foi tão eficiente quanto o oleato de sódio.

(ii) entre o pH 7 e 9 ocorreu a máxima flotabilidade.

(iii) quanto ao efeito da concentração das partículas do mineral, observa-se que a fração flotada /min aumenta proporcionalmente com a massa do Espodumênio.

(iv) na granulometria, a taxa de flotabilidade do Espodumênio diminuiu com o aumento do tempo de flotação, por outro lado, a mesma aumentou em torno de 70 a 80 % com a diminuição do tamanho das partículas na faixa de -65 a +300 mesh (escala Tyler). Os resultados obtidos são bastante coerentes e contradizem a literatura, pois a mesma está desatualizada.

(v) quanto ao efeito do fluxo do gás N_2 , a flotabilidade melhorou de 70 a 80 % com o aumento do fluxo entre 30 – 120 ml/min.

(vi) a concordância do modelo cinético de primeira ordem para a flotação do Espodumênio foi verificada.

(vii) os valores das três constantes da taxa de flotação (k) para os diâmetros médios de 190; 112,5 e 61,5 μm foram 0,06; 0,14 e 0,36 min^{-1} , respectivamente e o valor de n determinado experimentalmente foi igual a 1,4.

(viii) As condições ótimas para a flotabilidade do Espodumênio, dentro das faixas estudadas, foram em torno do pH 9, concentração 2×10^{-4} M, diâmetro médio correspondente a 61,5 μm e o fluxo de gás N_2 em torno de 120 ml/min.

Finalmente, pode-se constatar que foi observado um significativo efeito dos parâmetros como a concentração, o tamanho das partículas do mineral Espodumênio e o fluxo do gás sobre a sua flotabilidade com o coletor Óleo de mamona saponificado.

SUGESTÕES

Outros trabalhos podem dar continuidade ao estudo cinético de vários minerais, explorando alguns parâmetros que não foram identificados neste trabalho, como por exemplo, o potencial zeta, pois o estudo cinético é muito abrangente e diversifica bem a pesquisa.

Também pode-se comparar a eficiência de outros coletores regionais, por exemplo, óleo de algodão, utilizando como padrão oleato de sódio.

Referências Bibliográficas

- [1]. DANA, J. D., HURLBUT, C.S. Manual de Mineralogia. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 642 p, 1976.
- [2]. FUERSTENAU, D. W., RAGHAVAN, S., The crystal chemistry, surface properties and flotation behaviour of silicate minerals. In: Congresso Internacional de Processamento de minerais, 12, São Paulo, 28 ago-3 set, 1977. Anais São Paulo, V.2, p. 368-415, 1980.
- [3]. MANSER, R. M. Handbook of Silicate Flotation. Stevenage, Laboratory, England, , 206 p, 1975.
- [4]. VALADÃO, G. E. S. ; PERES, A. E. C. ; SILVA, H. C. Flotação catiônica de alguns minerais de Lítio. In: Encontro Nacional de ratamento de Minérios e Hidrometalurgia 10, Belo Horizonte, 23 - 25 de Maio de 1984. Anais ... Belo Horizonte, CETEC, lv. p. 567 – 573, 1984.
- [5]. SILVA, A.T. Concentração de Minerais por flutuação. 4ª edição, Ed. COTEC, 24 p, 1969.
- [6]. SMITH, R.W. e AKHTAR, S. Flotation. Ed. M.C. Fuerstenau, AIME, New York, Vol.1, Chapter 5, pp. 87-116, 1976.
- [7]. FUERSTENAU, M.C. e PALMER, B. R. Ibid, Chapter 7, pp. 148-196, 1976.
- [8]. EVANS, R. C. An Introduction to Crystal Chemistry, Cambridge University Press, Second Edition, p. 157, 1966.

- [9]. LEJA, J. Surface chemistry of froth flotation. New York, Plenum Press, 758 p. 1982.
- [10]. GAUDIN, A. M. Principles of Mineral Dressing. Ed. Mc. Graw-Hill Publishing, p-345, 1980.
- [11]. LEJA, J. and POLING, G. W. "On the Interpretation of Contact Angle". Proceedings of the Fifth International Mineral Processing Congress, IMM, London pp. 325-332, 1960.
- [12]. COOPER, W.F. and NUTTALL, W. H. The theory of wetting, and the determination of wetting power of dipping and spraying fluids containing a soap basis. J. Agr. Sci, 7: 219, 1915.
- [13]. HARKINS, W. D. The Physical Chemistry of Surface Films. Reinhold, New York, 1952.
- [14]. ZISMAN, W. A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. 20 Years of Colloid and Surface Chemistry, The Kendal Award Addresses (K. J. Mysle, C. M. Samour, J. H. Hillister, eds), ACS, Washington, D.C., p.109, 1973.
- [15]. DOBIAS, B. Modified Hallimond tube for the study of the floatability and flotation kinetics of minerals. Colloid Polymer Sci, 259, 775-6, 1981.
- [16]. DOBIAS, B. and HEJL, V. Modification of Hallimond tube for flotation research. Chemicke Listy, 51, 387-9, 1957.
- [17]. PARKS, G. A. Adsorption in the Marine Environment Chemical Oceanography, p. 241-308, 1975.

- [18]. OVERBEEK, J. Th. G. Electrochemistry of the Double Layer. In KRUYT, H. R. Colloid Science, London: 115 - 93, 1952.
- [19]. ANDRADE, V.L.L. Estudos de Concentração de Gondito, Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, 62p. 1978.
- [20]. ANDERY, P. A. Tratamento de Mirérios e Hidrometalurgia, VII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, Recife, ITEP, p. 205 – 240. 1980.
- [21]. ZUÑIGA, H. G. La Recuperación por Flotación es una Función Exponencial del Tiempo. Bol. Minero Soc. Nac. Minería (Chile), vol. 47, pp.83 –86. 1935.
- [22]. BELOGLAZOV, V. F. The Kinetics of the Flotation Process, Tsvet. Metall, Nº 9, pp. 70 – 76. 1939.
- [23]. GRUNDER, W. and KADUR, E. The Relation between Foam Surface and Volume in Flotation Cells, Metall, U. Erz, Vol. 37, 940, pp.367 – 372, 1966.
- [24]. VOLKOVA, Z. V. On the Law Governing Processes of Separation of Solids of Different Flotabilities, Acta Physicochim. U.S.S.R., Vol. 21, pp.1105 – 1113, 1946.
- [25]. SUTHERLAND, K. L. Physical Chemistry of Flotation XI. Kinetics of the Flotation Process. J. Phys. Colloid Chem., Vol. 52, pp. 394 – 425, 1948.
- [26]. MANGALAM, V. and KHANGAONKAR, P. R. Flotation behaviour of magnesite with carboxylic acid collectors and

a chelating agent. Transactions of the Indian Institute of Metals

Vol. 37, N° 6, Dec. 1984.

- [27]. RALSTON, A. M. Fatty acids and their derivatives. London: Chapman Hall, p. 378, 1948.
- [28]. PECK, A. S. , CASES, J. M. Flotation behaviour of magnesite and dolomite with fatty acids. Trans. Am. Inst. Min. Engrs., N° 268, p. 232-248, 1987.
- [29]. KLASSEN, V.I., MOKROUSOV, V.A. An Introduction to the theory of flotation. London: Butterworths, parte 1, 245 p, 1963.
- [30]. TRAHAR, W. J., e WARREN, L. J. The floatability of very fine particles. Int.J. Miner. Process., vol.3, pp 103-131, 1976.
- [31]. WOODBURN, E. T., KING, R. P. , and COLBORN, R. P. The effect of particle size distribution on the performance of a phosphate flotation process. Metall. Trans., Vol. 2, pp. 3163-3174, 1971.
- [32]. JAMESON, G. J., e CERRO, M.C.G. Theory for the equilibrium contact angle between a gas, a liquid and a solid. J. Chem. Soc., Farad. Trans. I, Vol. 72, pp. 883-895, 1976.
- [33]. SUTHERLAND, K. L. Kinetics of the flotation process. J. Phys. Chem., Vol. 52, pp. 394-425, 1948.
- [34]. FLINT, L. R., e HOWARTH, W. J. The collision efficiency of small particles with spherical air bubbles. Chem. Engng. Sci., Vol. 26, pp.1155-1168, 1971.
- [35]. REAY, D. e RATCLIFF, G. A. Removal of fine particles from water by dispersed air flotation: effects of bubble size and particle size

- on collection efficiency. Can. J. Chem. Engng., Vol. 51, pp. 178-185, 1973.
- [36]. GAUDIN, A. M., SCHUHMANN, R., e SCHLECHTEN, A. W. The effect of size on the behaviour of galena particles. J. phys. Chem., Vol. 46, pp. 902-910, 1942.
- [37]. MORRIS, T. M. Measurement and evaluation of the rate of flotation as a function of particle size. Min. Engng., Vol. 4, pp.794-798, 1952.
- [38]. JOWETT, A. , and SAFVI, S. M. Refinements in methods of determining flotation rates. Trans. Soc. Min. Engrs., AIME, Vol. 217, pp. 351-357, 1960.
- [39]. IMAIZUMI, T., and INOUE, T. Kinetic consideration of froth flotation. op. cit. (54), pp. 581-589, 1968.
- [40]. TOMLINSON, H. S., and FLEMING, M. G. Flotation rates studies. Proc. 6th International Mineral Processing Congress, Cannes, 1963. A. Roberts (ed.), Oxford, Pergamon, pp. 563-573, 1965.
- [41]. KIRCHBERG, H., and TOPFER, E. The mineralization of air bubbles in flotation. op. cit. (9). New York, Gordon and Breach, Pt. 4, pp. 157-168, 1965.
- [42]. MIKA, T. S., and FUERSTENAU, D. W. A microscopic model of the flotation process. Proc. 8th International Mineral Processing Congress, Leningrad, 1968. Leningrad, Institute Mekhanobr, Vol. 2, 246-69 (Russian text): Paper S-4 (English text), 1969.

[43]. ARBITER, N., and HARRIS, C.C. Flotation kinetics. Froth flotation.

50 th anniversary volume. D. W. Fuerstenau ed. New York, Am.

Inst. Min. Engrs., pp. 215-246, 1962.