

DÉBORA RAMOS SILVA

**PROCESSAMENTO DE CASSITERITA ULTRAFINA POR
AGREGAÇÃO HIDROFÓBICA**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS
MESTRADO EM TRATAMENTO DE MINÉRIOS**

**CAMPINA GRANDE-PB
MARÇO 2002**

DÉBORA RAMOS SILVA

PROCESSAMENTO DE CASSITERITA ULTRAFINA POR
AGREGAÇÃO HIDROFÓBICA

Dissertação submetida à Banca examinadora do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

Área de Concentração: Tratamento de Minérios.

Orientador: Elbert Valdiviezo Viera, D. Sc.

Campina Grande-PB

Março 2002



S586p

Silva, Débora Ramos.

Processamento de cassiterita ultrafina por agregação hidrofóbica / Débora Ramos Silva. - Campina Grande, 2002. 82 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2002.

"Orientação : Prof. Dr. Elbert Valdiviezo Vieira".
Referências.

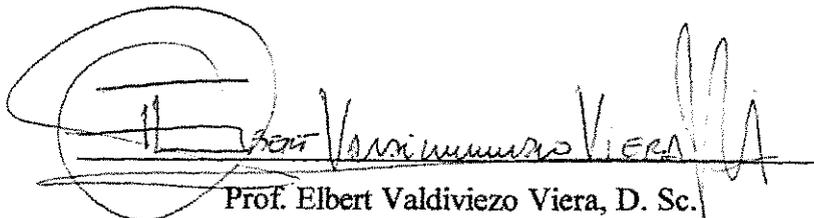
1. Minérios - Tratamento. 2. Cassiterita - Processamento. 3. Agregação Hidrofóbica. 4. Engenharia de Minas - Dissertação. I. Vieira, Elbert Valdiviezo. II. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB). III. Título

CDU 622.7(043)

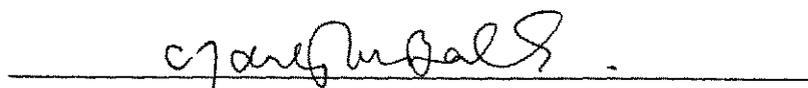
DÉBORA RAMOS SILVA

PROCESSAMENTO DE CASSITERITA ULTRAFINA POR
AGREGAÇÃO HIDROFÓBICA

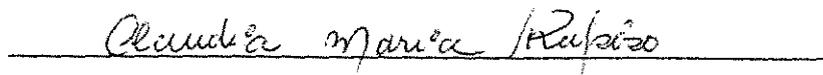
BANCA EXAMINADORA



Prof. Elbert Valdiviezo Viera, D. Sc.
Orientador



Prof. Carlos Adolpho M. Baltar, D.Sc.



Prof.^a Cláudia Maria de O. Raposo, D.Sc.

Campina Grande-PB/2002

“Aos meus pais e irmãos,
pelo amor e esforços
dedicados à minha
educação”.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, manifesto minha gratidão ao Dr. Elbert Valdiviezo Viera, pela sua valiosa orientação, dedicação e paciência que teve comigo, o meu sincero “muito obrigado”.

Aos meus pais Daniel Bezerra da Silva e Maria das Dores Ramos Silva, pelo carinho e apoio que sempre me deram na vida pessoal e profissional.

À coordenação do curso, em nome do professor Tumkur Rajarao Gopinath e sua secretária Maria do Carmelo M. Coutinho, pelo apoio dado durante a realização deste curso.

Agradeço o apoio e dedicação dos Docentes do curso de Mestrado em Engenharia de Minas que participaram de minha formação.

A Lamara Nádia Moura Araújo, pela ajuda na realização dos ensaios de microflotação e agregação hidrofóbica e a todos os demais colegas e amigos que me incentivaram e me apoiaram quando precisei.

Ao Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, pela utilização de suas instalações para execução dos ensaios de potencial zeta e caracterização mineralógica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e a Fundação de Apoio à Pesquisa e Extensão – FUNAPE, pelo apoio financeiro concedido durante o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho objetivou o estudo, em escala de laboratório, do processamento de cassiterita ultrafina por agregação hidrofóbica, empregando-se como surfatantes: oleato de sódio, cloreto de dodecilamina e dodecil sulfato de sódio. Os principais parâmetros estudados foram: granulometria do material particulado que deve ser colocado junto com a cassiterita (-5 microns), pH do meio, concentração do surfatante, velocidade e tempo de agitação. Inicialmente, foi efetuada a purificação da amostra de um concentrado de cassiterita, através de separação magnética, deslamagem e em separação líquido denso. A amostra purificada apresentou um teor de 73,08 % de SnO₂. Foram também realizados ensaios de microflotação e potencial zeta, de onde foram obtidos valores referenciais de alguns parâmetros, os quais foram correlacionados com os resultados de agregação hidrofóbica, no intuito de discutir os mecanismos atuantes no processo. Os ensaios de agregação foram realizados em uma célula cilíndrica de acrílico com 600 mL de capacidade provida de seis defletores. Os resultados mostraram que as melhores condições para agregação hidrofóbica da cassiterita com oleato de sódio foram: granulometria (-53+38) microns, pH 8,0, concentração de 5×10^{-4} M, velocidade e tempo de agitação de 750 rpm e 60 min, respectivamente; e com cloreto de dodecilamina foram: granulometria e concentração foram as mesmas do caso anterior, pH 10,0, velocidade de agitação de 250 rpm e tempo de agitação 1 minuto. Foi constatado que para o sistema cassiterita/oleato, além do efeito dos parâmetros estudados, a agregação dependeu do grau de hidrofobização do mineral. Enquanto que para o sistema cassiterita/cloreto dodecilamina a agregação dependeu principalmente da ação das forças hidrofóbicas e em parte do potencial zeta do mineral. Em termos de eficiência, o cloreto do dodecilamina, foi de longe, melhor, com redução significativa da velocidade e tempo de agitação, que no caso de potenciais aplicações industriais teria a vantagem de diminuir-se o consumo energético.

ABSTRACT

The present work had as the objective, in laboratory scale, the processing of ultrafine cassiterite by hydrophobic aggregation, employing as surfactants: sodium oleate, dodecylamine chloride and sodium dodecyl sulfate. The main parameters studied were: grain size of the that must be put together with the cassiterite (-5microns), pH of the suspension, concentration of the surfactant, rate and time stirring. Firstly, it was made the purification of the sample of a concentrated of cassiterite through magnetic separation, deslaming and heavy liquid separation. The purified sample showed a grade of 73,08 % of SnO₂. Tests of microflotation and zeta potential were also made, from where referencial values of some parameters were obtained, which were correlation with the results of hydrophobic aggregation, with the aim of discussing the actuating mechanisms in the process. The tests of aggregation were made in an acrylic cylindrical cell with 600 mL of capacity coming from six baffles. The results showed that the best conditions for hydrophobic aggregation of cassiterite with the sodium oleate were: grain size (-53+38) microns, pH 8,0, concentration of 5×10^{-4} M, rate and time stirring of 750 rpm and 60 minutes respectively; and with dodecylamine chloride were: grain size and concentration were the some in relation to the previous case, pH 10,0, agitation rate of 250 rpm and stirring time of 1 minute. It was found out that for the cassiterite/oleate system, besides effect of the studied parameters, the aggregation depended on the degree of hydrophobicity of the mineral. Whereas for the cassiterite/dodecylamine chloride the aggregation depended mainly on the action of hydrophobic forces and partly on the zeta potential of the mineral. In terms of efficiency, the dodecylamine chloride, was too much better, with significant reduction of the rate and time of agitation, that in cases of industrial potencial aplicacions it would have advantages of reducing the energetic waste.

ÍNDICE

	Página
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	12
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 – A Cassiterita.....	15
2.2 – Processamento de Partículas Finas.....	17
2.3 – Problemas Causados pelas Partículas Ultrafinas na Flotação.	19
2.4 – Principais Parâmetros que Afetam a Agregação Hidrofóbica.....	22
2.4.1 – Faixa Granulométrica das Partículas.....	22
2.4.2 – Grau de Hidrofobicidade das Partículas.....	24
2.4.3 – Carga Superficial das Partículas.....	25
2.4.4 – Concentração e pH do Meio.....	25
2.4.5 – Velocidade e Tempo de Agitação.....	26
2.4.6 – Geometria da Célula de Agregação.....	27
CAPÍTULO III – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	28
3.1 – Forças de Atração de London Van der Waals.....	29
3.2 – Dupla Camada Elétrica.....	31
3.3 – Teoria DLVO.....	33
3.4 – Forças Estruturais.....	37
CAPÍTULO IV – MATERIAL E MÉTODOS.....	38
4.1 – Preparação de Amostras.....	38
4.1.1 – Homogeneização e Quarteamento.....	40

4.1.2 – Separação Magnética de Baixa e Alta Intensidade.....	40
4.1.3 – Deslamagem.....	41
4.1.4 – Peneiramento.....	42
4.1.5 – Separação em Líquido Denso.....	42
4.1.6 – Micronização da Cassiterita.....	43
4.2 – Caracterização Mineralógica e Química.....	45
4.3 – Reagentes e Soluções.....	46
4.4 – Microflotação.....	47
4.5 – Potencial Zeta.....	49
4.6 – Agregação Hidrofóbica.....	50
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1 – Caracterização Mineralógica.....	54
5.2 – Microflotação.....	56
5.3 – Potencial Zeta.....	58
5.4 – Agregação com Oleato de Sódio.....	62
5.5 – Agregação com Cloreto de Dodecilamina.....	68
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES	74
Sugestões para Estudos Futuros.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

FIGURA 2.1 - Diagrama esquemático que representa a relação entre propriedades físicas e químicas de partículas finas e seu comportamento na flotação.....	21
FIGURA 3.1 – Esquema de interação dipolo-dipolo entre moléculas polares.....	30
FIGURA 3.2 – Esquema de interação entre dipolos induzidos.....	31
FIGURA 3.3 – Esquema da estrutura da Dupla camada elétrica de uma superfície mineral em solução aquosa.....	32
FIGURA 3.4 – Diagrama esquemático da teoria DLVO clássica : mostrando as curvas de energia de interação repulsiva, atrativa e total em função da distância de aproximação entre duas partículas.....	35
FIGURA 4.1 – Esquema adotado para a preparação de amostras e ensaios experimentais.....	39
FIGURA 4.2 – Esquema adotado para micronização da cassiterita a $-5 \mu\text{m}$	44
FIGURA 4.3 – Fotografia do Microscópio eletrônico de varredura.....	45
FIGURA 4.4 - Fotografia do esquema experimental de microflotação.....	48
FIGURA 4.5 – Fotografia do medidor de potencial zeta Zetamaster Malvern.....	50
FIGURA 4.6 – Desenho da hélice de agitação.....	52
FIGURA 4.7 – Desenho da célula de agregação.....	53

FIGURA 4.8 – Fotografia do esquema experimental de agregação hidrofóbica.....	53
FIGURA 5.1 – Micrografia do produto purificado de cassiterita.....	55
FIGURA 5.2 – Espectro EDS de um grão de cassiterita.....	56
FIGURA 5.3 – Efeito da concentração do surfatante sobre a flotabilidade da cassiterita.....	57
FIGURA 5.4 – Efeito do pH sobre a flotabilidade da cassiterita com NaOL e DDACl.....	58
FIGURA 5.5 – Potencial zeta da cassiterita em função do pH na ausência e presença de surfatante mantendo-se constante a força iônica com NaNO_3 a 10^{-3} M.....	60
FIGURA 5.6 – Potencial zeta da cassiterita em função da concentração de surfatante mantendo-se constante a força iônica com NaNO_3 a 10^{-3} M.....	61
FIGURA 5.7 – Efeito da granulometria e do tempo de agitação sobre a agregação hidrofóbica da cassiterita na presença de oleato de sódio 10^{-4} M em pH 8,0 e velocidade de agitação de 500 rpm.....	63
FIGURA 5.8 – Efeito da velocidade de agitação sobre a agregação hidrofóbica da cassiterita na presença de NaOL.....	64
FIGURA 5.9 – Efeito do tempo de agitação sobre a agregação hidrofóbica da cassiterita na presença de NaOL.....	65
FIGURA 5.10 – Efeito do pH sobre a agregação hidrofóbica da cassiterita na presença de NaOL.....	67
FIGURA 5.11 – Efeito da concentração de oleato de sódio sobre a agregação hidrofóbica da cassiterita.....	67

FIGURA 5.12 – Efeito da granulometria sobre a agregação hidrofóbica da cassiterita na presença de DDACl.....	69
FIGURA 5.13 – Efeito da velocidade sobre a agregação hidrofóbica da cassiterita na presença de DDACl.....	70
FIGURA 5.14 – Efeito do tempo sobre a agregação hidrofóbica da cassiterita na presença de DDACl.....	71
FIGURA 5.15 – Efeito do pH sobre a agregação hidrofóbica da cassiterita na presença de DDACl.....	72
FIGURA 5.16 – Efeito da concentração do DDACl sobre a agregação hidrofóbica da cassiterita.....	72

SIMBOLOGIA

CAI	Condicionamento em Alta Intensidade
PCZ	Ponto de Carga Zero
DCE	Dupla Camada Elétrica
DLVO	Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek
MP	Mínimo Primário
BE	Barreira de Energia
MS	Mínimo Secundário
V_T	Energia Total de Interação
V_A	Energia Atrativa Devida às Forças de Van Der Waals
V_R	Energia Repulsiva Devida às Forças da Dupla Camada Elétrica
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
MEV	Microscópico Eletrônico de Varredura
EDS	Energia Dispersiva de Raio-X
DSS	Dodecil Sulfato de Sódio
NaOL	Oleato de Sódio
DDACl	Cloreto de Dodecilamina
NaOH	Hidróxido de Sódio
HCl	Ácido Clorídrico
NaNO ₃	Nitrato de Sódio
Na ₂ SiO ₃	Silicato de Sódio
DDA	Dodecilamina

CAPÍTULO I

1 - INTRODUÇÃO

O aproveitamento dos minerais que se apresentam em granulometrias muito finas, constitui atualmente um grande desafio para os pesquisadores envolvidos na área de processamento de minérios. Esta premissa deixou de ser mera especulação para tornar-se uma necessidade que está conduzindo à realização de estudos visando ao desenvolvimento de novas tecnologias para a recuperação de finos e ultrafinos de minerais. Nos próximos anos, com o esgotamento das jazidas, a tendência natural será de tratamento dos rejeitos produzidos pelas usinas de beneficiamento, para aproveitamento dos finos que, atualmente, permanecem sem destino devido, entre outros fatores, à carência de tecnologia apropriada para esses fins [1].

A maioria dos processos utilizados no beneficiamento de minerais visa à separação seletiva do(s) mineral(is) valioso(s) da ganga. No entanto, os processos tradicionalmente consagrados como concentração gravítica, separação magnética, separação eletrostática e flotação, apresentam limitações quanto à eficiência, em se tratando da recuperação de frações finas e ultrafinas de minerais [1].

As partículas finas e principalmente as ultrafinas causam diversos problemas na flotação, como: alto consumo de reagentes, pouca ou nenhuma seletividade do coletor, estabilização e rigidez excessiva da espuma, arraste hidrodinâmico de partículas não valiosas (hidrofilicas), recobrimento das partículas do mineral valioso por lamelas de material argiloso (e vice-versa), entre outros, que afetam a recuperação e o teor do concentrado obtido. Os finos podem ser produzidos de diversas formas, entre elas, devido à intemperização e também por causa da degradação dos minerais durante sua extração e transporte e, principalmente, durante a etapa de cominuição [1, 2, 3].

Dentre os processos baseados na agregação das partículas destacam-se a floculação por cisalhamento ou agregação hidrofóbica, a flotação transportadora e autotransportadora e o processo de condicionamento com agitação de alta intensidade. Entre os métodos citados, a agregação hidrofóbica apresenta-se bastante promissora para a recuperação de finos e ultrafinos de minerais [2].

O desenvolvimento desta pesquisa reveste-se de enorme importância no âmbito dos métodos de processamento empregando novas tecnologias, visto que está direcionada à recuperação de minerais ultrafinos, em que os métodos tradicionais, entre eles, a flotação, tornam-se bastante ineficientes, uma vez que, essa ineficiência é mais marcante quando os minerais valiosos apresentam-se em granulometrias menores que 10 microns.

Este trabalho objetivou a realização de um estudo, em escala de laboratório, sobre as potencialidades de aplicação do processo de agregação hidrofóbica na

recuperação de partículas de cassiterita com granulometria menor que 5 micrometros. O estudo visou à caracterização de alguns parâmetros importantes no processo de agregação hidrofóbica, entre os quais, a faixa de granulometria de partículas de cassiterita maiores do que 5 μ m que será colocada na célula de agregação juntamente com o material ultrafino, velocidade e tempo de agitação, pH do meio, concentração e tipo do surfatante utilizado. Esses parâmetros foram estudados e otimizados com o propósito de aumentar a eficiência do processo.

CAPÍTULO II

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – A Cassiterita

A cassiterita é o principal mineral de onde é extraído o estanho. O seu nome provém de *cassus* que significa pesado. O estanho não é corrosivo ao ambiente natural e especialmente, não se corrói em contato com ácidos orgânicos, propriedade da qual resulta a maior parte de suas aplicações. O uso principal do estanho é na fabricação de flandres e latas para acondicionamento de alimentos. Usa-se também o estanho em ligas, soldas, porém alguns compostos de estanho são importantes na indústria química, como: indústria de plásticos, indústria de tintas, fungicidas, manufatura de tecidos, cerâmica, desinfetante e agricultura [4].

As principais propriedades físicas da cassiterita são: dureza entre 6 e 7 na escala de Mohs, massa específica na faixa entre 6,8 a 7,1, coloração normalmente castanho ou preta, clivagem imperfeita e fratura subconchoidal a irregular.

A cassiterita é um dióxido de estanho (SnO_2) constituído por 78,76 % de Sn e 24,24 % de O. Outros elementos podem estar presentes na sua composição química como o ferro. Devido à sua alta densidade, a cassiterita tem facilidade em se depositar em resíduos de pegmatitos ou em aluviões, já liberadas de muitos dos seus minerais associados, em forma de concentrado seletivo natural. Encontra-se mais comumente em veios associados com quartzo, nas rochas graníticas ou próximo delas. Os veios com cassiterita têm usualmente minerais que contêm flúor ou boro, tais como a turmalina, o topázio, a fluorita e a apatita e também se encontra associada a scheelita e a wolframita [5].

Em termos de reservas, o Brasil participa com cerca de 6,8 % do contexto mundial. As jazidas mais importantes encontram-se na região Norte, principalmente nos estados do Amazonas e Rondônia. Existe atualmente uma recessão na produção mundial do estanho sustentada pela crise do mercado internacional que já perdura quase uma década e meia. No entanto, espera-se que nos próximos anos aconteça um reaquecimento nas economias dos países emergentes, entre eles o Brasil, e em consequência, aumente a demanda pelo metal. É importante enfatizar também que a diminuição da produção estanífera nacional deve-se entre outros fatores, à queda gradual de teores de estanho nas frentes de lavra, tendência natural da exaustão dos depósitos aluvionares. Diante deste fato, estima-se que em médio prazo ocorram mudanças significativas no perfil da exploração da cassiterita de modo que a sua recuperação a partir dos rejeitos de beneficiamento, em escala industrial, seja posta em prática [6].

2.2 - Processamento de Partículas Finas

Dentre os processos baseados na agregação de partículas finas e ultrafinas por adição de surfatantes, destacam-se: a agregação hidrofóbica ou floculação por cisalhamento, a flotação transportadora e autotransportadora e o processo de condicionamento em alta intensidade de agitação [2].

A agregação hidrofóbica é um processo que almeja a formação de agregados de partículas ultrafinas, previamente hidrofobizadas, em um sistema de alta turbulência. Como resultado da agitação de alto cisalhamento e das colisões que ocorrem, a barreira energética resultante da repulsão entre partículas com cargas de sinais iguais é superada, produzindo a aproximação das partículas e a formação de agregados através de interações hidrofóbicas [7, 8]. Esse processo foi objeto de estudo de vários pesquisadores, os quais utilizaram minerais como quartzo, hematita, scheelita e cromita [9, 10, 11 e 12].

Entre esses estudos destaca-se um trabalho efetuado com finos de scheelita (CaWO_4), o qual mostrou que quando as partículas minerais foram hidrofobizadas previamente com o ânion oleato (R-COO^-), as mesmas foram capazes de agregar-se, caso a polpa fosse agitada energeticamente. O aumento na taxa de cisalhamento permitiu às partículas vencerem uma barreira de energia, a qual não poderia ser superada apenas pelo movimento Browniano ou pela agitação moderada. As partículas, uma vez agitadas energeticamente na solução, podem ser mantidas unidas pela associação hidrofóbica dos grupos apolares do oleato adsorvidos nas mesmas [13].

As vantagens do processo de agregação hidrofóbica são: maior resistência dos agregados em relação àqueles formados por coagulação ou por floculação com polímeros; a possibilidade de usar como surfatantes os coletores normalmente empregados na flotação e usando os mesmos critérios para se obter seletividade; possibilidade de separação dos agregados por flotação (favorecendo a cinética de flotação) ou sedimentação, entre outras. Devido a essas vantagens a agregação hidrofóbica pode ser considerada um processo promissor na recuperação de partículas ultrafinas sob condições físico-químicas controladas [14].

Na flotação transportadora (“carrier flotation”), ocorre à agregação das partículas finas às grosseiras, ambas hidrofobizadas. As partículas grosseiras, não valiosas apropriadas para flotação, são introduzidas junto com o minério transportando as partículas finas valiosas, que flutam agregadas às maiores [2, 15]. Atribui-se a GREEN e DUKE (1962) conforme citado por SUBRAHMANYAM [3] os primeiros trabalhos sobre o uso de partículas grosseiras hidrofobizadas como transportadoras de partículas finas e valiosas. Os estudos foram realizados no sistema calcita/anatásio/caulim, no qual a calcita hidrofobizada era introduzida para separar o anatásio do caulim.

A flotação autotransportadora é semelhante à flotação transportadora com a diferença de que as partículas maiores e as ultrafinas são da mesma identidade mineralógica. Neste caso não é necessário separar o mineral transportador dos ultrafinos [15].

O processo de condicionamento em alta intensidade (CAI) ou condicionamento turbulento consiste no pré-tratamento da polpa, através da agitação turbulenta visando o

aumento da recuperação de partículas finas. A agitação turbulenta promove a formação de agregados por mecanismos de interação hidrofóbica ou forças hidrofóbicas. Esse resultado não seria alcançado com o condicionamento convencional da polpa, com velocidade e tempo de agitação similares aos empregados no processo de flotação [1, 2].

BRUM *et al.* [1] estudaram a influência da forma de condicionamento na recuperação por flotação de partículas finas de ouro e cobre, e comprovaram que o condicionamento turbulento apresentou melhorias na recuperação do cobre e do ouro em relação aos ensaios convencionais (sem o condicionamento em alta intensidade). Constataram um aumento na recuperação de frações finas de minerais valiosos na forma de agregados, que no processo tradicional não seriam aproveitados.

2.3 – Problemas Causados pelas Partículas Ultrafinas na Flotação

A recuperação de minerais com valor econômico presente nos finos naturais de minérios, bem como decorrentes da moagem fina, muitas vezes necessária para liberação, têm sido objeto de diversos trabalhos publicados recentemente [16, 17, 18 e 19]. Uma revisão do assunto assinala que as perdas de partículas finas e ultrafinas nos processos de beneficiamento são bastante significativas [20]. Estima-se que 1/3 do fosfato, 1/6 do cobre, 1/10 do ferro explotado nos EUA, 1/2 do estanho produzido na Bolívia e 1/5 do tungstênio minerado no mundo e milhões de toneladas de outros minerais são perdidos sob a forma de finos e ultrafinos [3].

Partículas finas, ou simplesmente finos, é um termo utilizado em tratamento de minérios para designar, com exceção do carvão, uma faixa granulométrica compreendida entre 74 e 10 μm . O termo ultrafino designa as partículas na faixa entre 10 e 1 μm . Partículas coloidais são normalmente denominadas aquelas que possuem tamanhos entre 1 μm e 10 nm [13]. Os finos podem ser produzidos de forma voluntária, quando são gerados durante a cominuição e, de forma involuntária quando os minérios ocorrem na natureza sob a forma de finos [21, 22].

Devido à sua pequena massa e à sua grande área superficial específica os finos causam problemas como: pequena probabilidade de colisão e adesão bolha/partícula, arraste mecânico, recobrimento por lamas, elevada adsorção de reagentes, excessiva rigidez da espuma e baixa seletividade na adsorção de reagentes, conforme é mostrado no diagrama esquemático apresentado na FIGURA 2.1 [1, 3, 23, 24]. Todos estes fatores contribuem para a diminuição da cinética de flotação, menor recuperação e maior consumo de reagentes nessas frações finas.

Uma das formas de diminuir os problemas causados pelos finos é aumentando a granulometria aparente dos minerais através da adição criteriosa de surfatantes que promovam a formação de agregados, tornando possível a recuperação dos finos por flotação ou por outros métodos tradicionais [25, 26]. Em particular, a recuperação de cassiterita pelo método de flotação na granulometria menor que 6 μm é ineficiente [16].

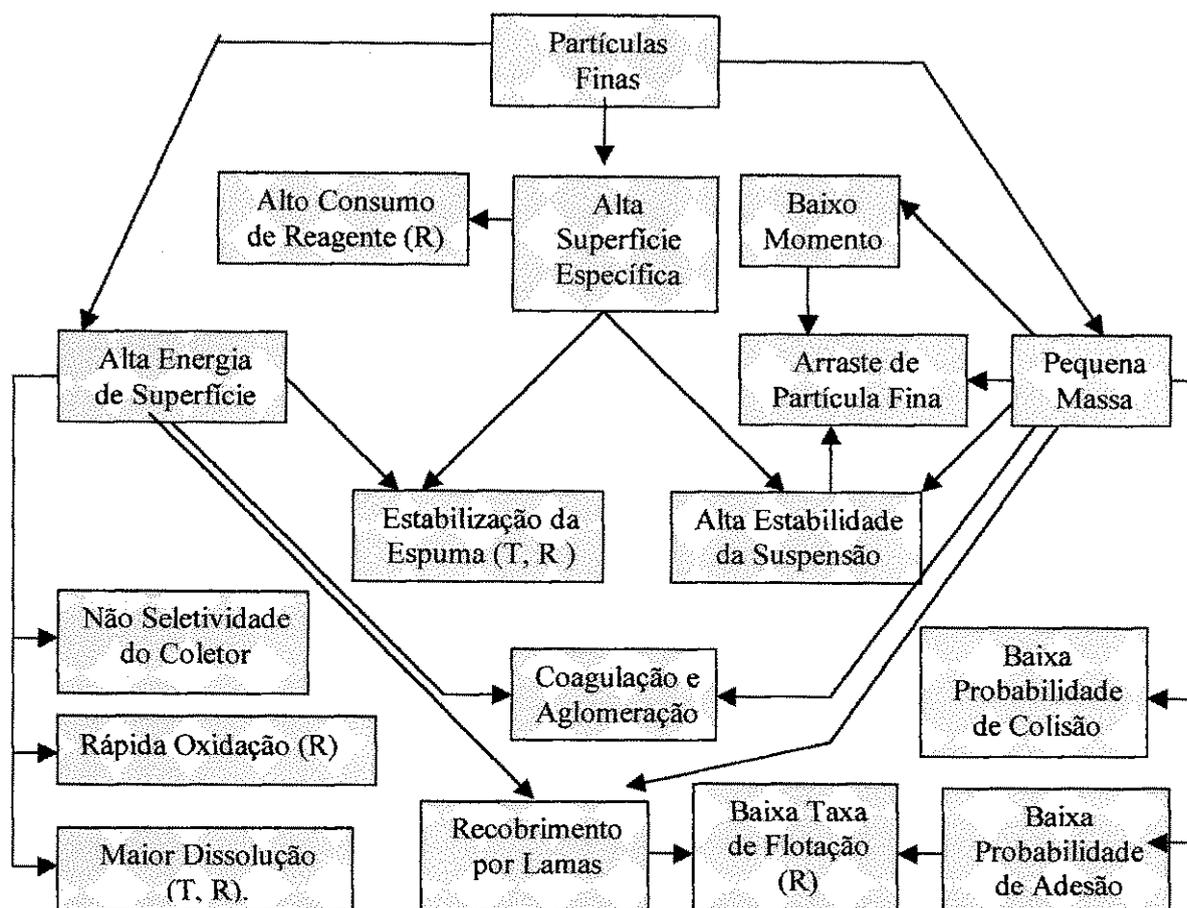


FIGURA 2.1 - Diagrama esquemático que representa a relação entre propriedades físicas e químicas de partículas finas e seu comportamento na flotação. (T) e (R) referem-se ao efeito sobre o teor e a recuperação. As setas indicam os vários fatores que contribuem para um fenômeno particular observado na flotação de partículas finas.

2.4 – Principais Parâmetros que Afetam a Agregação Hidrofóbica

Os principais parâmetros que influenciam a agregação hidrofóbica são: a granulometria das partículas, a velocidade e o tempo de agitação da polpa (variáveis físicas), a geometria da célula de agregação e a forma da hélice do agitador (variáveis geométricas), o tipo e concentração do coletor e o pH do meio (variáveis químicas). A extensão das variáveis químicas afeta diretamente o grau de hidrofobicidade e a carga superficial das partículas.

2.4.1 – Faixa Granulométrica das Partículas

A faixa granulométrica das partículas é um parâmetro importante na agregação hidrofóbica já que influencia diretamente no mecanismo, na eficiência e no número de colisões entre as partículas. Com o aumento do diâmetro das partículas e da velocidade de agitação da solução, o número de colisões também aumenta. Contudo, a eficiência de colisão depende das propriedades de superfície do sólido, ou seja, de sua capacidade de se hidrofobizar [27].

Numa suspensão constituída por partículas finas e grosseiras, as partículas grandes se movimentam no líquido juntamente com as partículas finas em suspensão, colidindo com elas. Em suspensões de partículas de granulometrias diferentes se formam três tipos de agregados: fino-fino, fino-grosseiro e grosseiro-grosseiro. A proporção de finos a grosseiros ou de grosseiros a finos é outro parâmetro importante, já

que, um aumento na proporção de finos ou de grosseiros pode diminuir a taxa de agregação nessas frações [3].

No caso do aumento na proporção de finos, a diminuição da taxa de agregação ocorre devido à proporção de partículas grosseiras, disponíveis para os finos, se tornar insuficiente. Enquanto, no caso do aumento da proporção grosseira em relação aos finos, a diminuição da agregação é causada pela alta taxa de colisão entre as próprias partículas grosseiras, resultando no destacamento dos finos já aderidos. A diferença da granulometria dos finos para os grosseiros não pode ser muito grande, já que acarretaria na quebra dos agregados com a redispersão dos finos, e as partículas finas passariam para o fluxo ao invés de colidirem com as partículas grosseiras [3].

RAJU *et al.* [9] reportaram o efeito do tamanho da partícula grosseira colocada junto com uma suspensão de partículas finas sobre a agregação do quartzo, em presença de DDACl a $9,02 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e a uma velocidade de agitação de 500 rpm em pH 9,65. O grau de agregação era medido a partir de medições de turbidez na suspensão. Observaram que com as partículas $-5 \mu\text{m}$ não houve nenhuma variação apreciável na turbidez. Contudo, colocando juntamente partículas finas ($-5 \mu\text{m}$) e partículas de tamanhos de $(-20+5) \mu\text{m}$ e $(-38+20) \mu\text{m}$, notaram um aumento do grau de agregação. Porém, com a introdução de partículas de granulometria $(-53+38) \mu\text{m}$ e $(-75+53) \mu\text{m}$ constataram a diminuição da agregação devido à redispersão dos agregados.

2.4.2 – Grau de Hidrofobicidade das Partículas

O conceito de hidrofobicidade está associado à “molhabilidade” da partícula pela água. As partículas hidrofóbicas são menos molháveis pela água, ou seja, possui maior afinidade pelo ar do que pela água. As superfícies hidrofóbicas são de natureza não polar. Substâncias hidrofílicas são aquelas cuja superfície é polar e apresenta maior afinidade pela água do que pelo ar [15].

A hidrofobicidade na superfície dos minerais pode ser induzida utilizando-se reagentes químicos apropriados. A hidrofobização ocorre quando o reagente se adsorve na superfície mineral, recobrando-a e formando um filme do surfatante. Para que isso ocorra, é necessário que a molécula ou íon da substância surfatante migre do seio da solução para a superfície da partícula e seja adsorvida tornando a superfície hidrofóbica [27].

Uma das condições básicas para que ocorra a agregação hidrofóbica é que as superfícies do mineral a agregar, sejam previamente hidrofobizadas. Esta propriedade diminui a resistência para remoção da camada de água de separação, aproximando as partículas hidrofóbicas. Este comportamento não ocorre quando colidem partículas de natureza hidrofílica [23].

Em um sistema coloidal, a existência de partículas hidrofílicas promove um estado termodinamicamente estável, na qual as partículas dispersam-se espontaneamente de forma uniforme na água. Entretanto, dispersões coloidais

hidrofóbicas representam estados termodinamicamente instáveis nos quais as partículas tendem naturalmente a se agregarem [28].

2.4.3 – Carga Superficial das Partículas

A adsorção de um surfatante na superfície mineral pode ser física ou química. Adsorção física ocorre quando envolve atrações entre cargas opostas, conduzindo em seguida à neutralização da carga superficial. Em tais condições, a agregação é possível no ponto de carga zero (PCZ) até mesmo para uma baixa velocidade de agitação. A adsorção química ocorre devido a ligações químicas primárias, por exemplo, covalentes, entre o surfatante e os sítios da superfície do mineral. Este tipo de adsorção não depende muito da carga do mineral, e as espécies adsorvidas podem aumentar, reduzir, anular ou reverter à carga original da superfície do mineral [15].

2.4.4 – Concentração e pH do Meio

A concentração, o tipo de reagente e o pH da solução são também parâmetros importantes a serem considerados no controle da agregação de partículas ultrafinas. O grau de agregação aumenta com o aumento da concentração do coletor até um valor crítico. Acima dessa concentração crítica a agregação diminui devido à formação de micelas ou hemimicelas originadas pelas ligações das partes não-polares das moléculas

ou íons do surfatante, conduzindo a uma diminuição do grau de hidrofobicidade da superfície mineral [27].

Uma das formas de se obter agregação das partículas, é adicionando às suspensões soluções de ácido ou de base com a finalidade de ajustar o pH em um valor próximo ao seu ponto de carga zero (PCZ) [29]. PALMIERI *et al.* [30] no estudo do efeito do pH sobre a eficiência de agregação de finos de hematita, verificaram que em valor de pH próximo ao PCZ proporcionava a maior eficiência de agregação. Neste valor de pH ocorre uma diminuição da repulsão eletrostática entre as partículas de hematita, favorecendo sua agregação.

2.4.5 – Velocidade e Tempo de Agitação

Em altas velocidades de agitação, as forças internas das partículas devido à repulsão eletrostática, são superadas, favorecendo a agregação. Aumentando-se a velocidade de agitação aumenta-se a taxa de cisalhamento a qual permite às partículas vencerem uma barreira de energia, conduzindo à colisão, adesão e agregação das partículas [3].

Um parâmetro que determina a velocidade e o tempo de agitação necessário para agregação é o tamanho da partícula. As partículas finas requerem altas velocidades de agitação e tempos maiores de agitação; enquanto velocidades mais baixas e tempos mais curtos são suficientes para agregar partículas maiores. Este comportamento deve-se à

necessidade de uma maior velocidade de colisão das partículas finas, para compensar a sua pequena massa e superar a barreira energética entre elas, que dificulta sua aproximação. Entretanto, partículas finas aderem às partículas maiores em velocidades que são também mais baixas do que para aderir-se as próprias partículas finas. Em altas em taxas de cisalhamento, acima da requerida, ocorre a redispersão e conseqüentemente quebra dos agregados [27].

2.4.6 – Geometria da Célula de Agitação

O número e a freqüência das colisões entre partículas finas e grosseiras é de grande importância nos processos de agregação. Uma das maneiras de aumentar a colisão entre as partículas finas e grosseiras é através de mudanças na geometria da célula, seja pela introdução de defletores no interior da célula ou pela construção de apropriados misturadores que promovam altas taxas de turbulência [3].

RUBIO *et al.* [2] estudaram o efeito da energia transferida no condicionamento de alta intensidade (CAI) sobre a recuperação de zinco. Observaram que com o CAI a recuperação de zinco aumentou em relação ao ensaio sem o CAI. Constataram também que, aumentando o número de defletores de dois para quatro, a velocidade de agitação necessária para a agregação máxima entre as partículas diminuiu de 1700 para 1300 rpm. A célula com maior número de defletores (quatro) propiciava maior turbulência à polpa, proporcionando uma taxa de cisalhamento adequada, fazendo com que as partículas sulfetadas de zinco vencessem a barreira de energia, favorecendo sua agregação.

CAPÍTULO III

3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O estado de agregação das partículas minerais contidas em uma polpa é medido pelo nível de estabilidade termodinâmica da dispersão. A estabilidade de uma dispersão é um termo relativo usado para expressar a resistência que as partículas apresentam à agregação e à sedimentação em função do tempo. Uma dispersão estável é aquela em que as partículas em um meio aquoso permanecem em suspensão por um longo período de tempo. Esse conceito é um tanto arbitrário, pois depende da escala de tempo sob o qual a observação é feita. Uma dispersão instável é aquela que apresenta uma gradação na claridade do líquido sobrenadante indicando que as partículas estão coagulando lentamente ou ainda sedimentando relativamente rápido, com a formação de uma fronteira entre o sobrenadante e a suspensão [13, 25].

Quanto à afinidade das partículas sólidas pelo meio, as dispersões são classificadas como: liofílicas ou liofóbicas, quando sofrem afinidade ou aversão pela fase líquida. No processamento mineral onde os sólidos são partículas minerais, os termos hidrofílicos e hidrofóbicos são empregados respectivamente quando o meio é a

água. As partículas coloidais hidrofílicas dispersam-se espontaneamente na água formando um sistema estável. Enquanto, dispersões coloidais hidrofóbicas representam estados termodinamicamente instáveis [31].

Entretanto, para que ocorra agregação hidrofóbica é importante considerar as forças de interação entre as partículas. Essas forças que mantêm as moléculas unidas no estado sólido e líquido são as forças de van der Waals e serão tratadas a seguir [32]:

3.1 - Forças de Atração de London Van der Waals

As forças de van der Waals são forças de atração que atuam entre moléculas, átomos ou íons. Essas forças não ultrapassam, geralmente, em ordem de magnitude a 2 Kcal.mol^{-1} e são subdivididas em três tipos : a) interação dipolo-dipolo entre moléculas apresentando dipolos permanentes; b) interação entre dipolo e um dipolo induzido e c) interação entre dois dipolos induzidos [33].

a) Interação dipolo-dipolo – É a atração entre moléculas polares. Os dipolos atraem-se pelos pólos opostos: positivo – negativo (FIGURA 3.1). Este tipo de interação é responsável pela associação das moléculas nos líquidos polares como o ácido clorídrico.

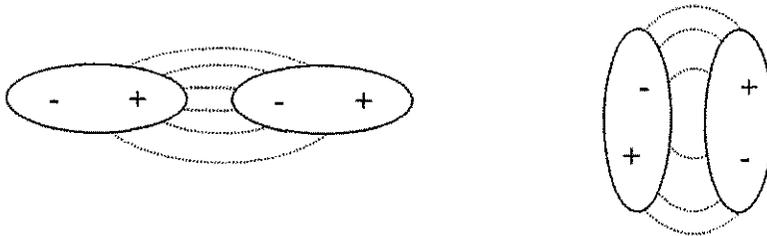


FIGURA 3.1 – Esquema de interação dipolo-dipolo entre moléculas polares

b) Interação entre dipolo e um dipolo induzido – É a atração entre uma molécula polar e uma molécula apolar. O dipolo causa repulsão eletrostática entre seu pólo positivo e a nuvem eletrônica da molécula apolar e uma repulsão entre esta nuvem e seu pólo negativo. Isso causa uma deformação da nuvem eletrônica na molécula apolar, provocando a formação de dipolos induzidos.

c) Interação entre dois dipolos induzidos – É também chamada força de dispersão de London van der Waals. É a atração que ocorre entre moléculas apolares. Quando duas moléculas apolares se aproximam, ocorre uma repulsão de suas nuvens eletrônicas. Essa repulsão provoca um movimento dos elétrons que vão se acumular numa região da molécula, deixando a região oposta com deficiência da carga negativa. Cria-se, assim, um dipolo induzido: a molécula apolar, onde se formou o dipolo, induz às outras moléculas a também formarem dipolos, dando origem a uma pequena força de atração elétrica entre elas (FIGURA 3.2).

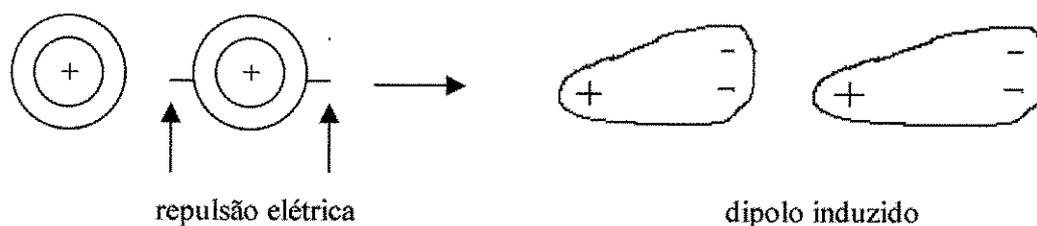


FIGURA 3.2 – Esquema de interação entre dipolos induzidos

Em geral, quanto maior for a molécula, maior será o seu número de elétrons, maior a sua polarização e, portanto, maior será a energia de interação de London van der Waals. Este tipo de interação é que assegura a coesão entre os líquidos e os sólidos não iônicos [32, 33].

Outro fator que também influencia nos processos de agregação de partículas é o efeito da dupla camada elétrica e será conjuntamente com a teoria DLVO, a seguir tratado:

3.2 - Dupla Camada Elétrica (DCE)

As superfícies minerais geralmente apresentam cargas superficiais. O processo de imersão de um sólido numa solução aquosa gera uma região de instabilidade elétrica na interface sólido/ líquido. Um excesso de carga positiva ou negativa, aparentemente

fixa na superfície sólida, é balanceada por uma região difusa de iguais números de íons, mas de cargas opostas, na fase líquida resultando na eletroneutralidade do sistema. A esta região eletricamente carregada é denominada dupla camada elétrica [34].

Uma representação esquemática da dupla camada elétrica, constituída pela superfície mineral carregada, os contra-íons adsorvidos e os co-íons distribuídos no líquido polar é mostrada na FIGURA 3.3, segundo o modelo de Stern [34].

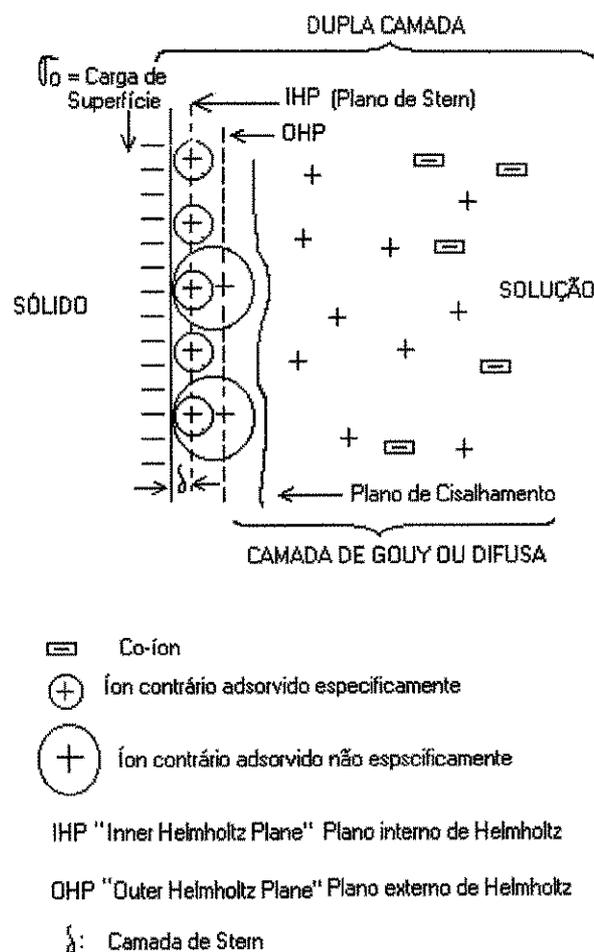


FIGURA 3.3 – Esquema da estrutura da dupla camada elétrica de uma superfície mineral em solução aquosa [34].

A carga superficial das partículas em suspensão atrai uma atmosfera de íons de cargas opostas denominados íons contrários ou contra-íons. Na dupla camada elétrica ilustrada na FIGURA 3.3, distinguem-se as seguintes partes: a superfície carregada, a camada de Stern, a camada de Gouy ou difusa e a fase líquida. A camada de Stern é constituída pelos íons adsorvidos especificamente, em contato ou mais próximos à superfície e a camada de Gouy ou difusa é constituída pelos íons afastados da superfície, em relação aos da camada de Stern, mas ainda relacionados à superfície por atração eletrostática [34].

3.3 - Teoria DLVO

As energias de interação que normalmente influenciam na agregação e na dispersão de minerais de partículas coloidais são originárias das forças de van der Waals e das forças entre as duplas camadas elétricas das partículas. As forças de van der Waals para duas partículas da mesma natureza, em água ou em qualquer outro solvente, são sempre atrativas. Estas dependem da natureza da partícula e do solvente e da distância entre as partículas, mas não dependem da carga das partículas, do pH do meio e da concentração de eletrólito na solução [35].

O efeito resultante da interação entre as duplas camadas elétricas de partículas com cargas superficiais idênticas é a repulsão. Esta depende da distância entre as partículas, da magnitude da carga ou potencial de superfície e, em muitos casos, do pH

do meio. As interações elétricas são também sensíveis à natureza e à concentração do eletrólito, mas independem da natureza da partícula [14].

A teoria DLVO combina a ação do potencial atrativo de van der Waals e o potencial repulsivo da dupla camada elétrica para se obter o potencial total de interação das partículas. Esta teoria foi batizada em homenagem a DERJAGUIN-LANDAU e VERWEY-OVERBEEK, duplas de cientistas russos e holandeses, respectivamente, que nos anos 40 desenvolveram independentemente essa teoria [14].

Conforme já foi apresentado, não há variações significativas na contribuição relativa às forças de van der Waals no que se refere a mudanças na solução. Portanto, a magnitude da força repulsiva eletrostática, que depende das características da solução, determina se o potencial é atrativo ou repulsivo [35].

A energia potencial total de interação (V_T) é função da distância de separação entre as partículas e por convenção, atração é considerada negativa e repulsão positiva [14].

A FIGURA 3.4 mostra um caso hipotético de energia de interação entre duas partículas. De acordo com a equação (3.1), V_T representa a energia total de interação, V_A a energia atrativa devida às forças de van der Waals e V_R a energia devida às forças elétricas de repulsão.

$$V_T = V_A + V_R \quad \text{Eq. (3.1)}$$

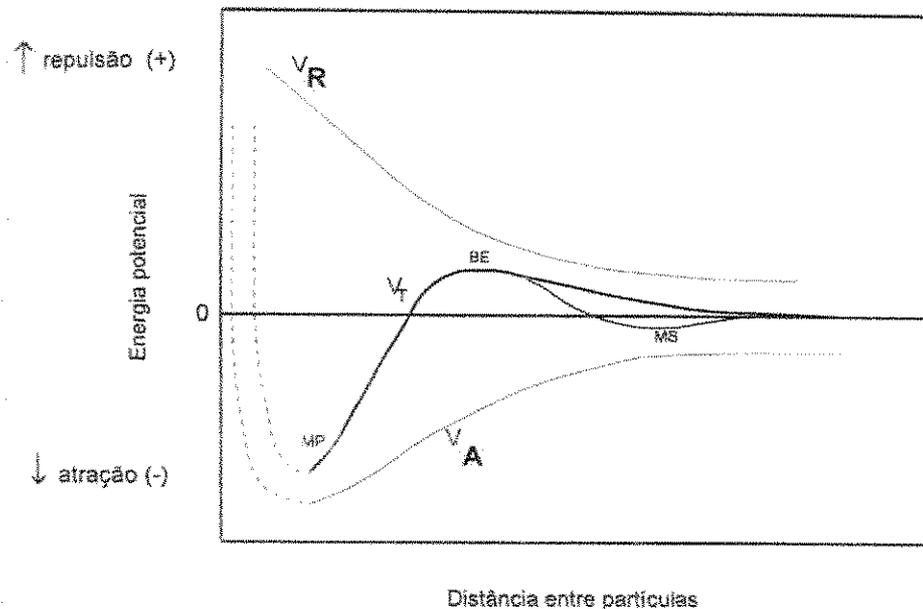


FIGURA 3.4 – Diagrama esquemático da teoria DLVO clássica: mostrando as curvas de energia de interação repulsiva, atrativa e total em função da distância de aproximação entre duas partículas. MP é o mínimo primário, BE é a barreira de energia e MS é o mínimo secundário [14].

As curvas correspondentes a V_T e V_A (FIGURA 3.4) apresentam um mínimo, chamado de mínimo primário, a uma distância muito pequena entre as partículas. O sistema é denominado instável, assim que as partículas se aproximam suficientemente, elas se agregam. A profundidade do mínimo primário é determinada pela intensidade e alcance da repulsão de Born, que é a repulsão devido à superposição de nuvens eletrônicas, que predomina a distâncias muito pequenas entre as partículas, quando estas entram em contato. Na prática, essa distância é difícil de ser determinada, não sendo considerada nos cálculos da energia total de interação entre partículas [14, 31]. Na FIGURA 3.4, a repulsão de Born está representada por linha tracejada.

Pode ocorrer também o mínimo secundário, a uma distância relativamente grande entre as partículas, previsto pela teoria DLVO, onde há uma agregação (atração) mais fraca, facilmente quebrada por uma agitação moderada, causando a redispersão do sistema. O mínimo secundário ocorre geralmente em soluções eletrolíticas concentradas e/ou contendo partículas relativamente mais grosseiras [14].

Quando o componente correspondente às forças de van der Waals (energia de atração) for maior que o componente de repulsão entre as partículas, isto é, $V_A > V_R$, ocorrerá agregação e o sistema será termodinamicamente instável. De forma análoga, quando a repulsão eletrostática prevalecer sobre as forças de van der Waals, $V_A < V_R$, haverá dispersão e, em consequência, o sistema permanecerá termodinamicamente estável. A dispersão é normalmente estável, se a barreira de energia a ser vencida, isto é $(V_A + V_R)$ for da ordem de $20 KT$, onde K é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. A intensidade da barreira energética que se opõe à agregação depende de alguns fatores, como: a magnitude do potencial de superfície do mineral e do alcance das forças de repulsão [13, 31].

A teoria DLVO clássica limita-se a explicar a agregação de partículas quando atuam forças eletrostáticas e de van der Waals. Em sistemas envolvendo partículas hidrofobizadas, a atuação das forças estruturais de natureza hidrofóbica é também importante. Estas forças serão a seguir tratadas.

3.4 – Forças Estruturais

As forças estruturais, também referidas na literatura como forças de solvatação ou forças de hidratação se o meio for aquoso, surgem do estruturamento ou ordenamento das moléculas do líquido quando estas estão confinadas entre duas superfícies mutuamente próximas, e podem ser atrativas ou repulsivas [14].

Em meio aquoso, a interação por forças estruturais entre superfícies hidrofílicas é repulsiva (positiva), e sua intensidade depende da hidratação das superfícies ou grupos superficiais. A aproximação de duas partículas com superfícies hidratadas é geralmente impedida por uma interação repulsiva extra, distinta da repulsão eletrostática. Entretanto, a interação entre superfícies hidrofóbicas é atrativa (negativa) e sua intensidade neste caso depende da hidrofobicidade da superfície ou grupos superficiais. Superfícies altamente hidrofóbicas são incapazes de se ligar à água por interação eletrostática ou por pontes de hidrogênio. Essas forças são de longo alcance, e podem superar as forças da teoria DLVO (eletrostática e van der Waals) mesmo a distâncias relativamente grandes [14].

Diferentemente da teoria DLVO clássica, na qual as forças eletrostáticas e de van der Waals são consideradas independentes numa primeira aproximação, as forças estruturais, *i.e.*, a hidrofóbica (atrativa) e a hidrofílica (repulsiva) não são aditivas. Foi sugerido que quando o ordenamento das moléculas de água é dominado pela interação com grupos superficiais hidrofílicos, a interação hidrofóbica é atenuada ou neutralizada (e vice-versa) [14].

CAPÍTULO IV

4 - MATERIAL E MÉTODOS

4.1 - Preparação de Amostras

A amostra, em torno de 5 kg de um concentrado de cassiterita, foi fornecida pela empresa de mineração Minérios e Metais do Nordeste Ltda, localizada na fazenda Terezópolis – zona rural – Cidade de Juazeirinho, distante a 90 Km de Campina Grande-PB.

Esta amostra foi submetida a uma série de etapas de preparação (FIGURA 4.1) que envolveram operações de homogeneização e quarteamento, separação magnética, deslamagem, separação em líquido denso e redução granulométrica, com a finalidade de se obter sub-amostras adequadas à realização dos ensaios de microflotação, potencial zeta, caracterização mineraloquímica e agregação.

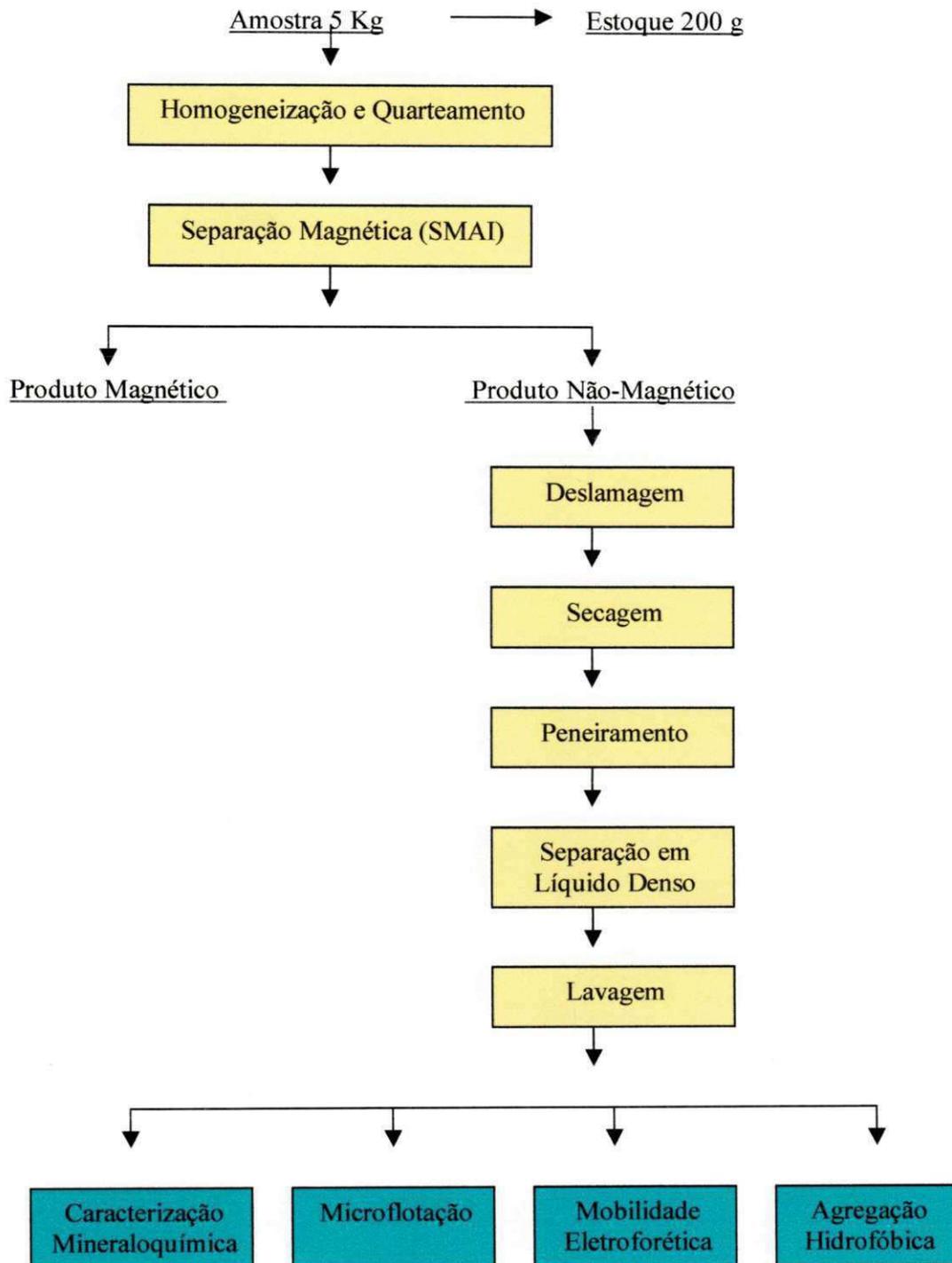


FIGURA 4.1 – Esquema adotado para a preparação de amostras e ensaios experimentais.

4.1.1 - Homogeneização e Quarteamento

O procedimento utilizado foi o da pilha alongada que consiste na formação de uma pilha, despejando-se o material a uma velocidade constante, primeiro num dado sentido e em seguida no sentido contrário. O material acumulado nas extremidades foi retomado e despejado novamente sobre a pilha, com a finalidade de diminuir o erro experimental. O quarteamento foi feito dividindo-se a pilha em porções iguais, de onde foram retiradas e pesadas sub-amostras de 1 kg e uma porção de 200 g para estoque.

4.1.2 – Separação Magnética de Baixa e Alta Intensidade

A separação magnética de baixa intensidade foi efetuada a seco com uma intensidade de campo de 1000 Gauss. Cada sub-amostra foi repassada 3 vezes no separador magnético do tipo correias cruzadas, empregando-se o imã permanente do equipamento. Os ensaios foram realizados com amostras de aproximadamente 1 kg cada e objetivaram a separação de minerais ferromagnéticos como a magnetita. Em todos os 5 ensaios, o produto magnético obtido foi menor do que 0,1 %.

A separação magnética de alta intensidade foi efetuada com o objetivo de separar os minerais com susceptibilidade magnética maior que a da cassiterita. Os ensaios foram efetuados com os produtos não-magnéticos obtidos no teste anterior, utilizando-se o separador magnético de correias cruzadas com o eletroímã ajustado em uma intensidade de 10.000 Gauss. Os minerais fracamente magnéticos contidos na

amostra, como a ilmenita, foram separados e constituíram o produto magnético. Enquanto, os minerais muito fracamente magnéticos e os diamagnéticos constituíram o produto não magnético, o qual é composto, entre outros minerais, por cassiterita. Cada amostra foi passada 3 vezes no separador e dos 5 ensaios efetuados foi obtido, em média, 30 % do produto magnético.

Na seguinte etapa, o produto não-magnético foi submetido a uma homogeneização e quarteamento e depois foram realizados ensaios de deslamagem.

4.1.3 - Deslamagem

O produto não-magnético foi subdividido em três amostras de aproximadamente 1 kg cada, nas quais foram realizadas 13 operações de deslamagem em cada uma delas.

Esta etapa consistiu em colocar 5 L de água destilada numa cuba juntamente com 1 kg de material, agitando-se a polpa durante 5 minutos, e deixando-se 17 segundos para decantação. Em seguida, fazia-se o sifonamento, separando a suspensão líquida da fração sedimentada ou deslamada.

Do material deslamado foram retiradas adicionalmente partículas de areia e de minerais silicatados, succionando-se o material sobrenadante, utilizando um capilar de vidro e uma bomba a vácuo. O deslamado foi seco em estufa a 80° C e pesado. O

resultado dos produtos obtidos correspondeu em média 88 % de material deslamado e o restante constituíram as lamas.

4.1.4 – Peneiramento

O material deslamado foi inicialmente homogeneizado e quartado, em sub-amostras de 500 g cada, as quais foram passadas nas peneiras da série Tyler de números 208 μm e 74 μm . O resultado da porcentagem em massa nas três frações foi de 50 % na fração + 208 μm , 35,9 % na fração (-74+208) μm e 14,1 % na fração -74 μm . As duas primeiras frações granulométricas foram separadas em sub-amostras de 15 g cada, as quais foram destinadas aos ensaios de separação em líquido denso.

4.1.5 – Separação em Líquido Denso

Estes ensaios foram realizados em funis de separação de 150 mL de volume utilizando-se como líquido denso bromofórmio (Vetec) de densidade $2,89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

A metodologia consistiu em colocar no funil de separação 100 mL de bromofórmio juntamente com 15 g de material. O funil foi fechado, em seguida agitado no sentido vertical e após um tempo determinado, a torneira do funil foi aberta para que o produto afundado pudesse ser recolhido em um becker. A seguir o produto flutuado

foi coletado em outro becker. Os produtos, afundado e flutuado foram filtrados para separação do bromofórmio, e em seguida foi feita a lavagem do produto afundado com éter, álcool etílico e água destilada, respectivamente. Após remoção completa do bromofórmio do produto afundado, o material foi seco em estufa a 60° C.

4.1.6 - Micronização da Cassiterita

Uma vez que a cassiterita foi purificada, através dos procedimentos mencionados anteriormente, o material foi micronizado para se obter um produto com granulometria menor do que 5 micrometros. Com esta finalidade, o material foi primeiramente moído num moinho de barras a úmido, até obtenção de uma granulometria menor do que 38 micrometros e seco a 60° C em estufa. Em seguida este material foi moído a seco em um moinho planetário da marca Fritsch, até uma granulometria de 5 micrometros aproximadamente. O material produzido nesta moagem foi submetido a ensaios de sedimentação numa proveta graduada. Através da Lei de Stokes foi determinado um tempo de sedimentação de 44 minutos para separação da fração menor do que 5 micrometros. A fração maior do que 5 micrometros foi reduzida através de contínua pulverização utilizando-se um almofariz de calcedônia. Este procedimento encontra-se esquematizado na FIGURA 4.2.

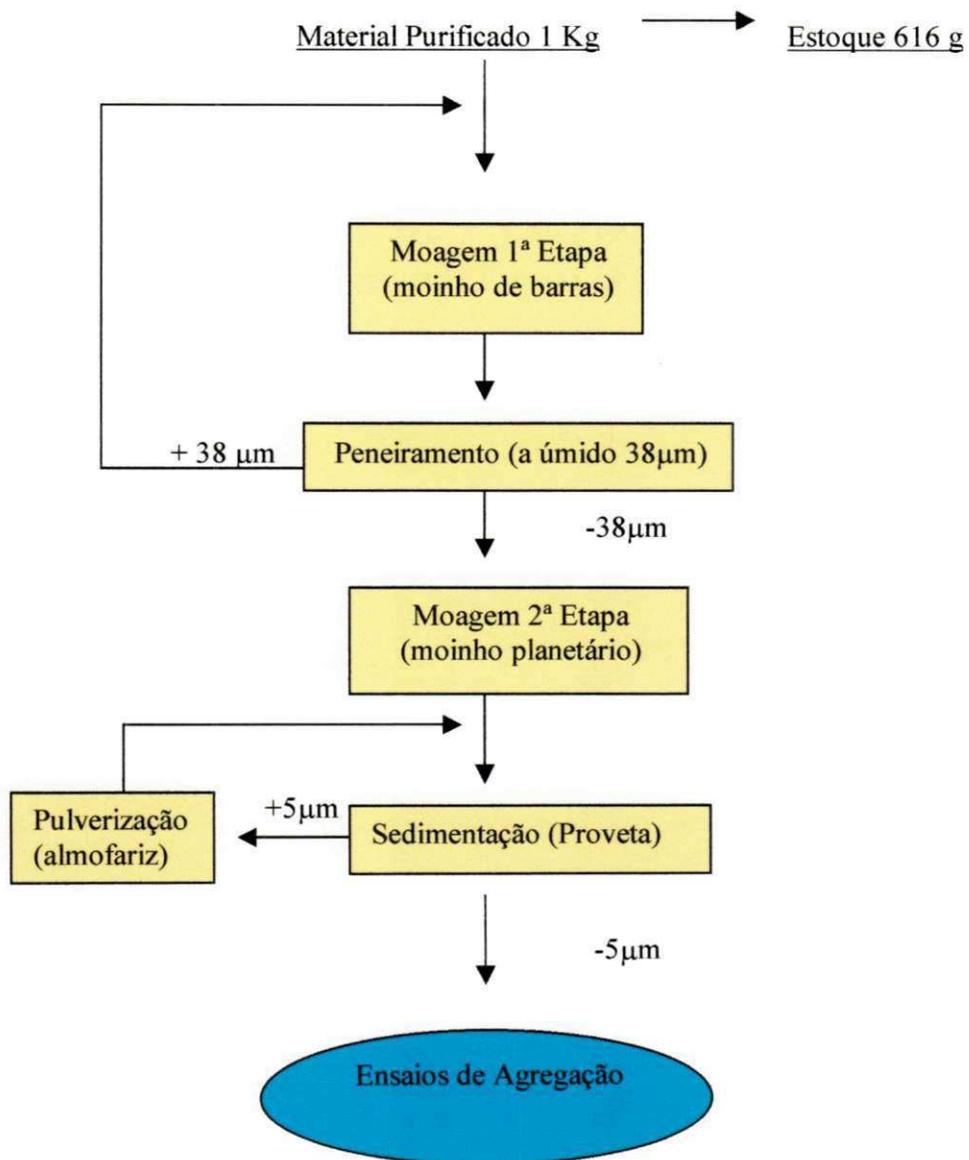


FIGURA 4.2 – Esquema adotado para micronização da cassiterita a -5 µm.

4.2 - Caracterização Mineralógica e Química

O material purificado a partir do concentrado de cassiterita foi caracterizado no laboratório de caracterização mineralógica do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, no Rio de Janeiro. A caracterização consistiu na identificação das espécies minerais utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo LEICA S440 acoplado com analisador de imagens, analisador de energia dispersiva de raios-X (EDS) e detectores de elétrons retroespalhados e secundários. O material, na granulometria de $(-208+104) \mu\text{m}$, foi acondicionado em lâmina de secção circular de 2,5 cm de diâmetro e coberto com resina epoxy. As lâminas foram polidas com pastas de diamante e de alumina, e metalizadas com uma fina camada de ouro. O microscópio eletrônico de varredura encontra-se ilustrado na FIGURA 4.3.



FIGURA 4.3 – Fotografia do microscópio eletrônico de varredura.

A análise química do produto purificado indicou que a amostra era composta por: 73,08 % SnO₂, 2,24 % SiO₂, 1,33 % TiO₂, 0,99 % Fe₂O₃, 0,89 % Ta₂O₅, 0,70 % Al₂O₃ e 0,45 % Nb₂O₅. Outros elementos, presentes na amostra, como Ba e Zr, não foram analisados.

4.3 – Reagentes e Soluções

Os reagentes surfatantes utilizados nos ensaios de microflotação, potencial zeta e agregação foram: dodecil sulfato de sódio (DSS), oleato de sódio (NaOL) e cloreto de dodecilamina (DDACl). Como reguladores de pH: o hidróxido de sódio (NaOH) e o ácido clorídrico (HCl). Como eletrólito inerte para aumentar a força iônica nos ensaios de potencial zeta foi usado o nitrato de sódio na concentração de 10⁻³ M e como dispersante nos ensaios de agregação foi utilizado o silicato de sódio a 10⁻⁴ M. As soluções foram preparadas com água bidestilada e deionizada. Todos os reagentes usados foram de grau analítico.

A preparação da solução de oleato de sódio foi feita a partir da saponificação do ácido oléico (Hoechst do Brasil) com soda cáustica (hidróxido de sódio). Consistiu na pesagem de 1 g de ácido oléico, colocando-o em um becker e adicionando-se 6 mL de hidróxido de sódio à 1 M. A seguir, foi feita a adição 50 mL de água bidestilada e misturado em agitador magnético. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e devidamente aferido com água bidestilada.

Para a solução de cloreto de dodecilamina, pesou-se 0,21 g de dodecilamina (Sigma), num becker e adicionou-se 3,5 mL de ácido clorídrico à 1 M e 50 mL de água bidestilada. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL aferindo-se com água bidestilada .

Para o dodecil sulfato de sódio, pesou-se 1,0 g de DSS (Sigma) num becker dissolvendo-se em 50 mL de água bidestilada, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL aferindo-se com água bidestilada.

4.4 - Microflotação

Os ensaios de microflotação foram realizados em tubo de Hallimond. O arranjo experimental consistiu em um tubo de Hallimond, um agitador magnético, um compressor de ar e um rotâmetro para medir o fluxo de ar (FIGURA 4.4).

Os testes foram conduzidos utilizando partículas minerais de faixa granulométrica (-104+53) μm . O material foi previamente lavado com ácido clorídrico a 50 % v/v, filtrado, lavado com água destilada até remoção completa do ácido, seco em estufa a 80° C, pesado e colocado em embalagens plásticas de 1 g cada.

Nos ensaios de microflotação, preparou-se 150 mL de solução na concentração desejada com o surfatante e ajustou-se o pH com soluções de HCl ou NaOH. O material

(1 g) foi colocado junto com a solução na parte inferior do tubo de Hallimond e condicionado durante 3 minutos. Em seguida, acoplava-se a parte superior do tubo, completava-se o volume com a própria solução e condicionava-se por mais 2 minutos. Depois abria-se o fluxo de ar mantendo uma vazão constante de $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e procedia-se à flotação durante 1 minuto. O material foi coletado em dois beckeres, um para o flutuado e outro para o afundado e, em seguida, filtrado, seco em estufa a 80°C e pesado. A porcentagem de flotabilidade foi determinada pela razão entre a massa de material flutuado e a massa de material alimentado multiplicado por 100. Nos ensaios foram estudados o efeito do tipo de surfatante, da concentração e o pH do meio.

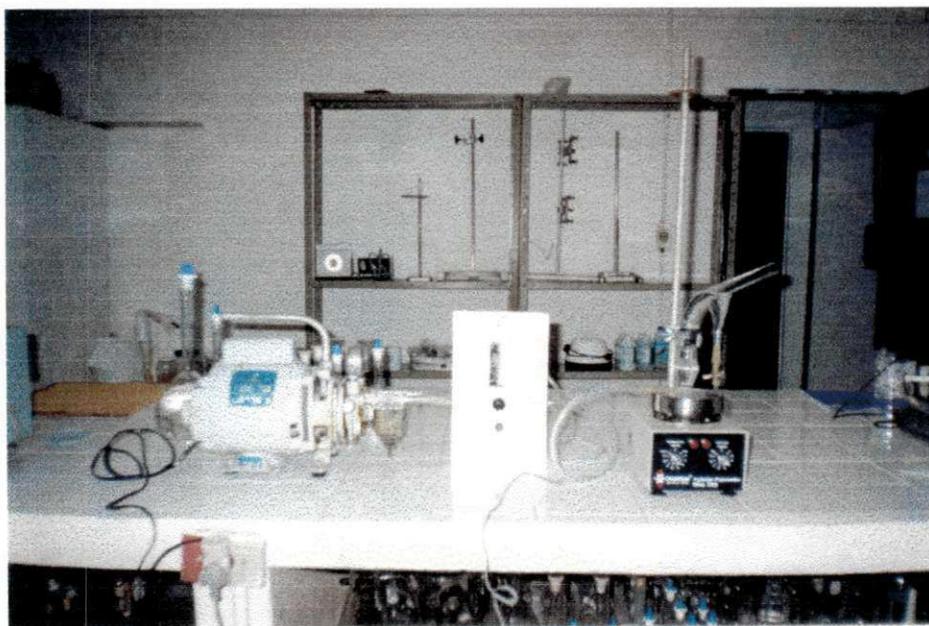


FIGURA 4.4 - Fotografia do esquema experimental de microflotação.

4.5 - Potencial Zeta

As medições do potencial zeta foram realizadas no CETEM, utilizando o Zetamaster Malvern (FIGURA 4.5). Este equipamento utiliza como princípio o espalhamento de luz das partículas em resposta a um feixe de luz aplicado através de uma fonte externa. O feixe de luz, gerado por uma fonte de radiação a laser, com uma determinada intensidade e comprimento, atravessa as paredes da célula e a suspensão de partículas minerais. A célula do aparelho fabricada de quartzo de elevada pureza é de seção quadrada. As partículas que se encontram dentro da célula são iluminadas pelo feixe de luz incidente, espalhando uma determinada quantidade de luz. A quantidade de luz espalhada é proporcional ao movimento das partículas, sendo detectada por um fotomultiplicador e os dados são transferidos para o processador. A partir dos resultados coletados pelo processador determina-se a frequência de espalhamento, de onde após tratamento matemático obtém-se a mobilidade eletroforética e o potencial zeta.

Para as determinações do potencial zeta preparava-se previamente 50 mL de suspensão numa concentração de sólidos de 2 g.L^{-1} , utilizando-se água MilliQ (alta pureza) de $18,2 \text{ M}\Omega\text{.cm}$ de resistividade elétrica. O controle da força iônica foi efetuado com NaNO_3 10^{-3} M , na presença e na ausência do surfatante, ajustando-se o pH com HCl ou NaOH, seguindo-se de condicionamento durante 5 minutos.

No início dos ensaios, o aparelho foi ligado e colocado no modo de espera durante 15 minutos até estabilização do feixe de luz. A amostra (suspensão) foi injetada no respectivo compartimento com o auxílio de uma seringa hipodérmica de PVC.



FIGURA 4.5 – Fotografia do medidor de potencial zeta Zetamaster Malvern.

4.6 – Agregação Hidrofóbica

O procedimento para os ensaios de agregação consistiu inicialmente em colocar 1,0000 g de cassiterita (material purificado), sendo 0,8000 g de cassiterita na granulometria inferior a 5 micrometros e 0,2000 g de cassiterita numa granulometria mais grosseira, numa cuba de acrílico cilíndrica com volume aproximado de 600 mL. A suspensão foi preparada numa concentração de sólidos de $2,5\text{g.L}^{-1}$. A cuba apresenta dimensões de 86 mm de diâmetro interno e 120 mm de altura. No interior da cuba encontram-se seis defletores cada um com 11,5 mm de altura, 9 mm de largura e 1,5

mm de espessura. Esta cuba foi provida de tampa com fechamento hermético para evitar as perdas de material durante a agitação (FIGURA 4.7).

A suspensão foi previamente colocada em banho de ultrassom durante 15 minutos e então fazia-se o condicionamento, com o dispersante silicato de sódio 10^{-4} M durante 10 minutos no pH desejado. O surfatante foi adicionado na concentração desejada e condicionado durante 10 minutos. Após o condicionamento, completou-se o volume da cuba em 400 mL com água bidestilada e depois iniciou-se a agitação da suspensão, no tempo e velocidade estabelecidos de cada ensaio. A agitação foi realizada por um agitador mecânico Fisaton modelo 713-A, que operou na faixa de agitação entre 250 e 1500 rpm.

A hélice de agitação foi construída em formato apropriado para garantir maior turbulência à suspensão e promover maior taxa de colisão às partículas de cassiterita. Foi composta de um disco plano de 31 mm de diâmetro, com 6 lâminas colocadas perpendicularmente ao disco, com dimensões de 12 mm de largura e 20 mm de altura cada uma. O conjunto do disco juntamente com as lâminas compreendia um diâmetro de 45 mm (FIGURA 4.6).

Durante o ensaio foram retiradas alíquotas de 50 mL através de pipeta volumétrica, no tempo inicial, igual a zero e no tempo final que foi o tempo estabelecido de agregação. As alíquotas foram retiradas decorridos 5 minutos de paralisada a agitação e a uma altura de 2 cm da interface da suspensão. As alíquotas foram filtradas com papel de filtro de faixa azul (Vetec) previamente pesado, e o resíduo sólido foi seco em estufa a 60° C. Após secagem, pesou-se o papel de filtro

obtendo-se por diferença o peso do resíduo sólido. Os ensaios foram avaliados através da eficiência de agregação, que é definida pela relação:

$$E_{ag} (\%) = \frac{(P_o - P_f) \times 100}{P_o}$$

Onde:

P_o → Peso inicial, que corresponde ao material retirado no tempo igual a zero.

P_f → Peso final, que corresponde ao material agregado no tempo estabelecido.

As dimensões da célula de agregação e a hélice do agitador foram projetadas segundo dados obtidos na literatura [36, 37, 38, 39 e 40]. Este tipo de hélice promove uma agitação da suspensão denominada de fluxo radial [41]. A FIGURA 4.8 apresenta o esquema experimental adotado para os ensaios de agregação.

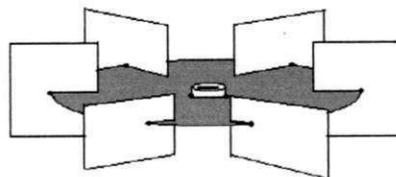


FIGURA 4.6 – Desenho da hélice de agitação.

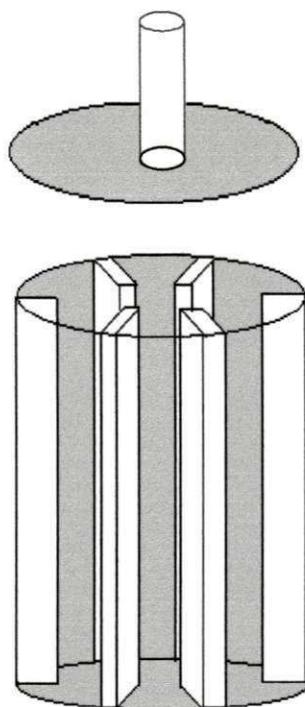


FIGURA 4.7 – Desenho da célula de agregação.



FIGURA 4.8 – Fotografia do esquema experimental de agregação hidrofóbica.

CAPÍTULO V

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Caracterização Mineralógica

Os resultados de caracterização mineralógica permitiram verificar que o concentrado purificado é constituído por cassiterita, como mineral predominante, e por outros minerais como zircão, columbita-tantalita, betafita, barita, pirita e oxi-hidróxidos de alumínio, embora estes se encontrem em menores proporções. A tantalita ou columbita-tantalita é um óxido de tântalo associado com nióbio e ferro, enquanto a betafita é um óxido desprovido de tântalo e associado com titânio, alumínio e ferro. A FIGURA 5.1 apresenta uma micrografia do produto purificado a qual mostra as diferentes espécies minerais. Na micrografia, a fase mais clara corresponde à cassiterita.

A cassiterita foi observada freqüentemente em forma regular e bastante homogênea. Em geral, apresenta boa liberação com grãos na faixa entre 0,1 e 1,0 mm. Foi verificado que a columbita-tantalita encontra-se associada à cassiterita e ocorre na forma de inclusões com grãos de menores dimensões em relação à cassiterita. Observa-se com alguma freqüência fraturas na superfície da cassiterita possivelmente formadas

devido às tensões a que foi submetida durante a cominuição. Os grãos de cassiterita também foram observados apresentando depressões superficiais constituindo cavidades formadas provavelmente durante a etapa de polimento na qual minerais de menor dureza e inclusos nesta foram removidos.

A FIGURA 5.2 apresenta o espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS) de um grão de cassiterita, parte mais clara assinalado na micrografia com número 1 (FIGURA 5.1). No espectro são observados os picos das principais camadas eletrônicas correspondentes aos elementos estanho e oxigênio que caracterizam a cassiterita.

No decorrer do trabalho, será usado o termo cassiterita para fazer menção ao concentrado purificado desse mineral.

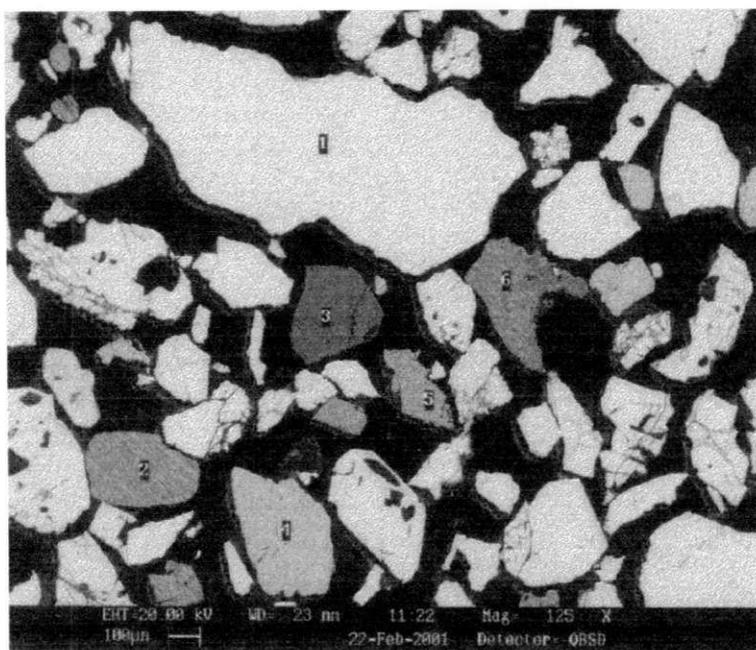


FIGURA 5.1 – Micrografia do produto purificado de cassiterita: 1 – grão de cassiterita, 2– zircão, 3 – argilo-mineral (caulinita), 4 – barita e 5 – pirita.

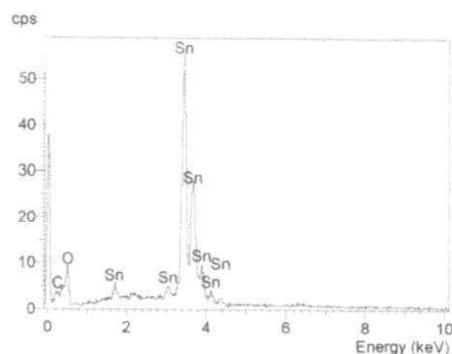


FIGURA 5.2 – Espectro EDS de um grão de cassiterita.

5.2 – Microflotação

A FIGURA 5.3 mostra o efeito da concentração do oleato de sódio (pH 10,0), do cloreto de dodecilamina (pH 10,0) e do dodecil sulfato de sódio (pH 2,0), sobre a flotabilidade da cassiterita.

Verificou-se que o cloreto de dodecilamina apresentou maior efeito na flotabilidade da cassiterita em relação aos outros surfatantes (DSS e NaOL). Foi constatado que com esse surfatante foram alcançadas flotabilidades em torno de 80 %, a partir da concentração de 800 g.t^{-1} . Na presença do oleato de sódio observou-se um aumento da flotabilidade, em função do aumento da concentração, alcançando um valor máximo em 1200 g.t^{-1} e diminuindo acima dessa concentração. O dodecil sulfato de sódio afetou pouco a flotabilidade da cassiterita, proporcionou um ligeiro aumento da flotabilidade com o aumento da concentração, onde o valor máximo obtido foi de 19 % em 2000 g.t^{-1} de DSS.

Os resultados obtidos mostraram que o cloreto de dodecilamina e o oleato de sódio induziram maior grau de hidrofobicidade à cassiterita, isto é, esses surfatantes apresentaram maior afinidade com esse mineral.

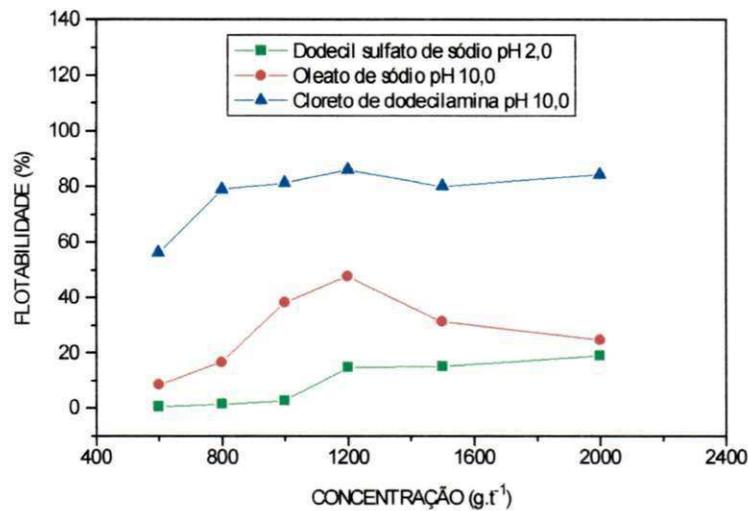


FIGURA 5.3 – Efeito da concentração do surfatante sobre a flotabilidade da cassiterita.

Com base nos resultados obtidos nos testes anteriores, a concentração foi mantida constante em 1200 g.t^{-1} e variou-se o pH. Na FIGURA 5.4 mostra-se o efeito do pH sobre a flotabilidade da cassiterita. Foi verificada a maior flotabilidade deste mineral em pH 10,0 com DDACl e em pH 8,0 com o NaOL.

Esse comportamento das curvas é típico dos óxidos minerais com o aumento gradual da flotabilidade, que alcançam os seus máximos na faixa entre pH 8,0 e 10,0 e o decréscimo acima destes valores até a queda drástica acima do pH 12,0.

As razões que explicam a tendência das curvas de flotabilidade dos minerais em função do pH e da concentração a apresentarem tal comportamento estão suficientemente descritos na literatura e não são tratados aqui por não serem objetivo deste trabalho [42, 43, 44].

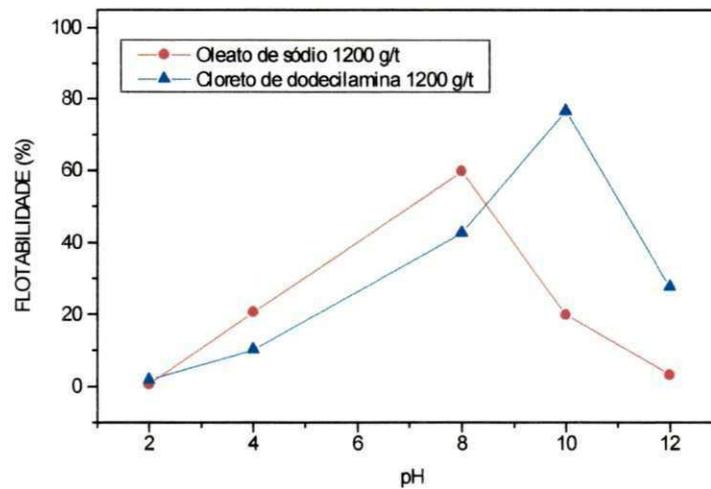


FIGURA 5.4 – Efeito do pH sobre a flotabilidade da cassiterita com NaOL e DDACI.

5.3 – Potencial Zeta

O efeito do pH sobre o potencial zeta da cassiterita na ausência e na presença de surfatante é mostrado na FIGURA 5.5. Observa-se que a cassiterita em água apresentou o ponto de carga zero (pcz), aproximadamente, em pH 2,4, e o potencial zeta aumenta para valores cada vez mais negativos acima deste pH.

O pcz determinado para a cassiterita estudada encontra-se um pouco abaixo dos valores encontrados na literatura. Em alguns desses trabalhos, o pcz da cassiterita foi de pH 4,5 [16] e de pH 3,5 [44]. Esta discrepância pode ser explicada em função do método empregado e dos contaminantes presentes na amostra constituídos por outros minerais que devem ter contribuído para a alteração do pcz. Em geral, o método clássico para determinar o pcz dos minerais é de mobilidade eletroforética. Porém, para a amostra de cassiterita o método de espalhamento de luz foi mais adequado, dadas as características da mesma.

Na presença do cloreto de dodecilamina, o potencial zeta da cassiterita, com exceção do pH 8,0 e 12,0, apresentou valores menos negativos em relação ao potencial da cassiterita em água e reversão do potencial entre pH 2,0 e 3,0. Essa diminuição do potencial demonstra uma adsorção física das espécies do surfatante, provenientes da dissociação da amina, na superfície da cassiterita, carregada negativamente acima do seu pcz.

Em pH 10,0 ocorreu uma significativa diminuição do potencial zeta da cassiterita passando de $-43,4$ mV em água para $-9,4$ mV em DDACl. Essa forte adsorção física da amina é acentuada pela co-adsorção de espécies ionomoleculares cuja concentração em pH 10,0 deve ser levada em consideração. Maiores esclarecimentos sobre o efeito sinérgico entre as espécies iônicas e ionomoleculares da amina em pH 10,0 em superfícies minerais, podem ser encontradas no estudo realizado por VALDIVIEZO [42, 45].

O oleato de sódio apresentou um aumento do potencial zeta, com exceção do pH 8,0, para valores mais negativos em toda a faixa de pH estudada, em relação ao potencial da cassiterita em água. O aumento do potencial para valores mais negativos deve-se à interação química que ocorre entre as espécies do surfatante dissociadas em meio aquoso com carga negativa e a superfície da cassiterita, também carregada negativamente acima do seu pcz. Observando-se a curva do potencial na presença de oleato, esta apresentou um ponto máximo em pH 8,0. Este ponto deve-se à adsorção simultânea de espécies aniônicas e ionomoleculares do oleato que é mais intensa neste pH. Este efeito está muito bem explicado em um trabalho sobre a adsorção do oleato na cassiterita realizado por OLIVEIRA [44, 46].

O dodecil sulfato de sódio teve um leve efeito sobre o potencial da cassiterita em relação ao potencial da cassiterita em água. Os resultados mostraram que este surfatante apresentou uma limitada interação com a cassiterita.

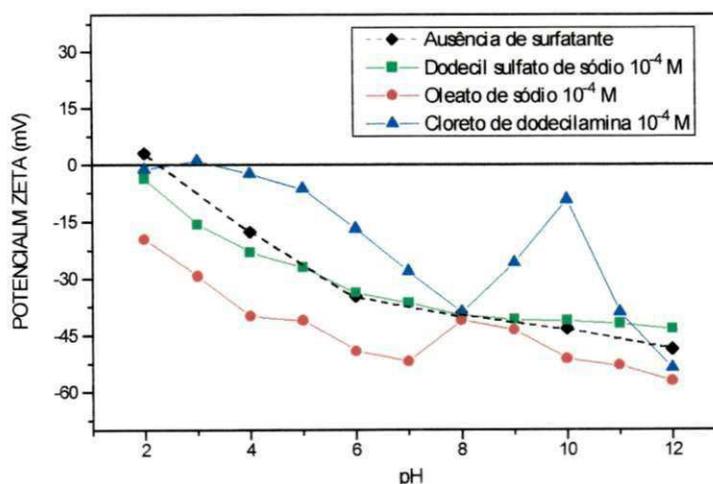


FIGURA 5.5 – Potencial zeta da cassiterita em função do pH na ausência e presença de surfatante mantendo-se constante a força iônica com NaNO_3 a 10^{-3} M.

A FIGURA 5.6 apresenta as curvas do potencial zeta da cassiterita em função da concentração do surfatante mantendo-se constante o pH. Verificou-se que o cloreto de dodecilamina diminuiu o potencial zeta para valores menos negativos com o aumento da concentração. O potencial da cassiterita diminuiu bruscamente desde a concentração 10^{-5} até 10^{-4} M. A partir desta concentração, a diminuição do potencial zeta é menos acentuada alcançando em 5×10^{-4} M um potencial em torno de $-4,5$ mV. Este comportamento do potencial deve-se à rápida adsorção física das espécies da amina que ocorre em baixas concentrações e devido à tendência na neutralização das cargas superficiais da cassiterita que ocorre com o aumento da concentração do surfatante.

Na presença do surfatante NaOL observou-se um ligeiro aumento do potencial zeta da cassiterita para valores mais negativos com o aumento da concentração. Enquanto, na presença do DSS verificou-se a reversão do potencial da cassiterita entre 10^{-5} e 10^{-4} M em decorrência da adsorção física e a partir daí, tornou-se gradativamente mais negativo, alcançando $-28,4$ mV em 5×10^{-4} M.

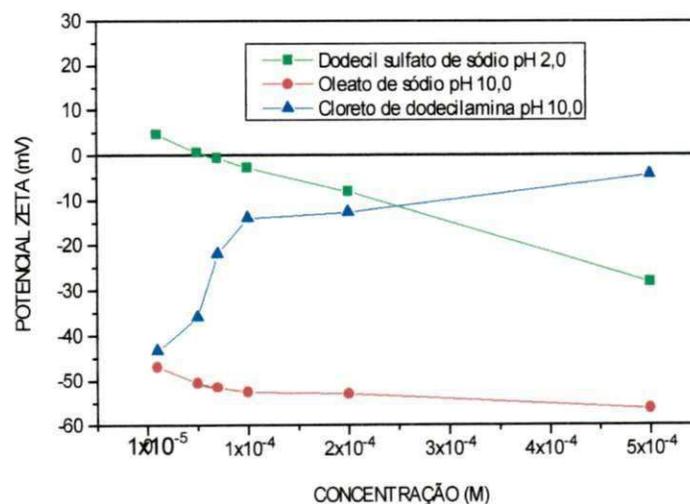


FIGURA 5.6 – Potencial zeta da cassiterita em função da concentração de surfatante mantendo-se constante a força iônica com NaNO_3 a 10^{-3} M.

Os resultados de microflotação e potencial zeta serviram de subsídio para definir-se as melhores condições dos parâmetros estudados nos ensaios de agregação, a seguir descritos.

5.4 – Agregação com oleato de sódio

Na FIGURA 5.7 observa-se o efeito da granulometria na agregação da cassiterita com oleato de sódio em função do tempo de agitação. A granulometria (-38 + 20) μm mostrou-se mais eficiente na agregação com 15 minutos de agitação em relação às outras frações granulométricas. Com o aumento do tempo de agitação de 15 min para 30 min, a eficiência de agregação decresceu em quase 50 %, e a partir desse tempo se manteve constante. A granulometria (-74 + 53) μm proporcionou os piores resultados em termos de eficiência de agregação. Nesta granulometria a eficiência decresceu com o aumento do tempo de agitação de 15 para 30 min e, a partir deste tempo observou-se um aumento da agregação que alcançou 45,2 % com 60 min de agitação.

A fração (-53 + 38) μm induziu, em termos gerais, o aumento da eficiência de agregação com o aumento do tempo de agitação, sendo que o melhor resultado alcançado foi de 83,8 % com 60 minutos. O decréscimo da eficiência de agregação que ocorreu com as granulometrias (-38 + 20) e (-74 + 53) μm foi decorrente da redispersão das partículas finas (-5 μm), devido à quebra dos agregados, fazendo com que os finos passassem para a solução.

Estudos realizados por RAJU *et al.* [9] sobre a floculação cisalhante do quartzo com cloreto de dodecilamina mostraram que de todas as granulometrias estudadas os melhores resultados foram alcançados com uma fração intermediária (-38 + 20) μm . Essa granulometria foi próxima a que induziu à maior eficiência de agregação para o sistema cassiterita /oleato de sódio, objeto do presente trabalho.

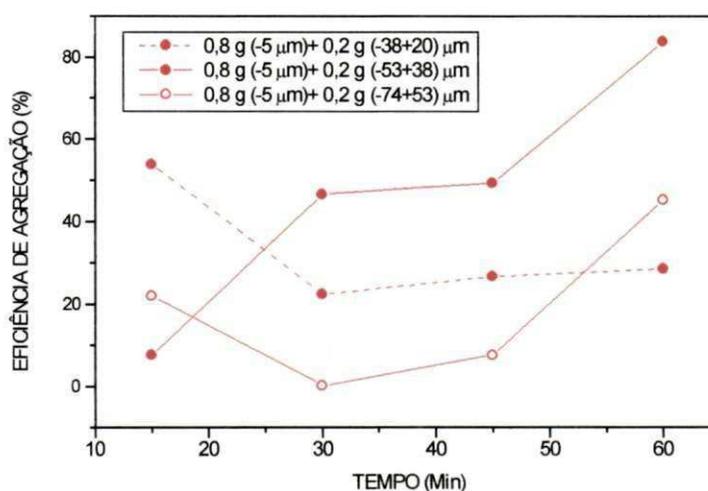


FIGURA 5.7 – Efeito da granulometria e do tempo de agitação sobre a agregação hidrofóbica da cassiterita na presença de oleato de sódio 10^{-4} M, em pH 8,0 e velocidade de agitação de 500 rpm.

O efeito da velocidade e do tempo de agitação sobre a agregação da cassiterita é mostrado nas FIGURAS 5.8 e 5.9, respectivamente. Os ensaios foram conduzidos mantendo-se constante os parâmetros: pH 8,0, concentração de oleato de sódio 10^{-4} M e granulometria (-53 + 38) μm . Os melhores resultados foram alcançados com uma velocidade de 750 rpm e com um tempo de 60 minutos, onde a eficiência de agregação

foi em torno de 70 %. Na FIGURA 5.7 a eficiência de agregação chegou a 80 % com 500 rpm. Esta diferença nos resultados deveu-se a variações nos procedimentos nas metodologias aplicadas. Foi verificado, conforme mostrado nessas figuras, que acima de 750 rpm e mais de 60 minutos, a eficiência de agregação diminui sensivelmente devido à redispersão dos agregados, causada provavelmente pela quebra dos agregados em altas taxas de cisalhamento (velocidades) e prolongados tempos de agitação. WARREN, conforme citado por SUBRAHMANYAM [3], encontrou para o sistema scheelita / oleato de sódio que os melhores resultados para a floculação cisalhante foram com uma velocidade de 850 rpm em 90 min de agitação. Enquanto que AKDEMIR [47] no sistema cromita/oleato de sódio, encontrou que as melhores condições para a floculação cisalhante foram com uma velocidade de 580 rpm em 60 min de agitação.

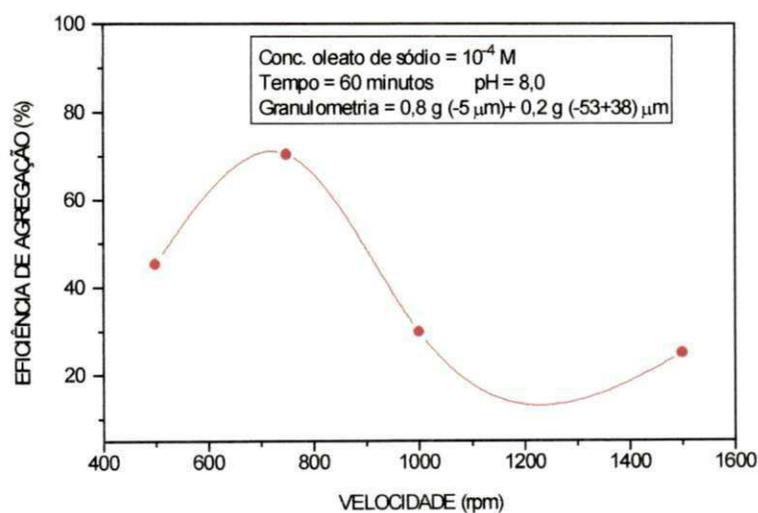


FIGURA 5.8 – Efeito da velocidade de agitação sobre a agregação hidrofóbica da cassiterita na presença de NaOL.

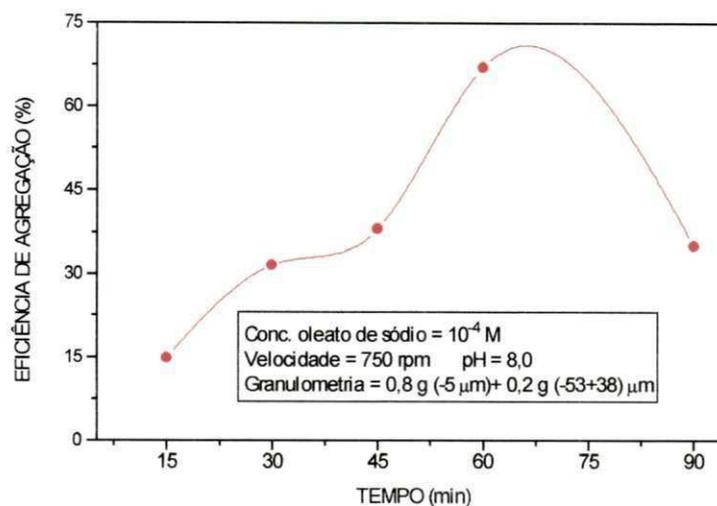


FIGURA 5.9 – Efeito do tempo de agitação sobre a agregação hidrofóbica da cassiterita na presença de NaOL.

As FIGURAS 5.10 e 5.11 representam o efeito do pH e da concentração de oleato de sódio sobre a eficiência de agregação da cassiterita. Os resultados mostraram que o pH 8,0 apontou, ser de longe, o que maior efeito teve na eficiência de agregação da cassiterita (FIGURA 5.10). Este resultado pode ser correlacionado com os resultados de microflotação (FIGURA 5.4) e de potencial zeta (FIGURA 5.5). A principal contribuição para o aumento da agregação em pH 8,0, em relação a outros valores de pH, foi o maior grau de hidrofobização da cassiterita que ocorreu neste pH e que conduziu também ao aumento da flotabilidade, constatada nos resultados apresentados na FIGURA 5.4. A contribuição do potencial zeta sobre a agregação é menos importante neste mesmo pH, já que, conforme mostrado na FIGURA 5.5, o oleato de sódio aumentou a carga negativa da cassiterita em toda a faixa de pH estudada. A

agregação ocorre por interação hidrofóbica. Portanto, não há influência direta da variação do potencial zeta.

Pode ser afirmado que, para o sistema cassiterita/oleato, a agregação não depende do potencial zeta (ou da carga das partículas) e sim do grau de hidrofobização da superfície (ou ângulo de contato). Alguns trabalhos referenciados na literatura [10, 11, 12, 48] apontaram que nos sistemas envolvendo mineral/surfatante, o potencial zeta não controla os processos de agregação hidrofóbica de minerais.

Os resultados do efeito da concentração de oleato encontram-se apresentados na FIGURA 5.11. Os ensaios foram efetuados mantendo-se constante os parâmetros, já otimizados, de granulometria ($-53 + 38$) μm , pH 8,0, velocidade e tempo de agitação em 750 rpm e 60 minutos, respectivamente. Com o aumento da concentração de oleato observou-se um aumento da agregação até alcançar um máximo em 5×10^{-4} M, onde a eficiência foi em torno de 85,8 %. Acima desta concentração, verificou-se uma queda gradual da agregação que atingiu 25 % com uma concentração de 10^{-3} M.

O aumento da agregação da cassiterita entre 10^{-4} e 5×10^{-4} M é decorrente do aumento do grau de hidrofobização do mineral. Enquanto, o decréscimo da agregação entre 5×10^{-4} M e 10^{-3} M deve-se à diminuição do ângulo de contato (aumento de molhabilidade), ou ainda, o excesso de surfatante formou, provavelmente, camadas de hemi-micelas ou micelas, as quais foram adsorvidas (adsorção reversa) na superfície mineral. Este ensaio veio confirmar que o potencial zeta não controlou a agregação de cassiterita, conforme é visto na FIGURA 5.6. Nessa figura, o potencial zeta da

cassiterita condicionada com oleato, na faixa entre 1×10^{-4} M e 5×10^{-4} M, não apresentou variação significativa permanecendo em torno de -53 mV.

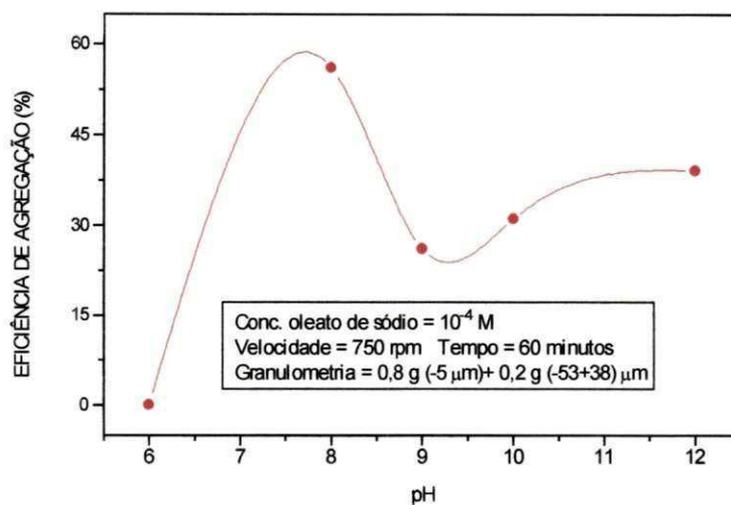


FIGURA 5.10 – Efeito do pH sobre a agregação hidrofóbica da cassiterita na presença de NaOL.

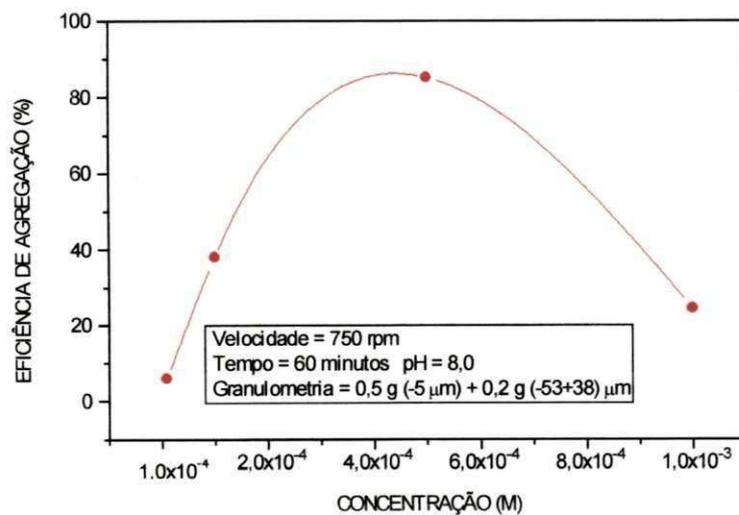


FIGURA 5.11 – Efeito da concentração de oleato de sódio sobre a agregação hidrofóbica da cassiterita.

5.5 – Agregação com cloreto de dodecilamina

A FIGURA 5.12 mostra a eficiência de agregação da cassiterita em função da granulometria, mantendo-se constante o pH 10,0, a concentração de DDACl em 10^{-4} M, velocidade e tempo de agitação em 250 rpm e 1 minuto, respectivamente. Os resultados mostraram que maior eficiência de agregação foi obtida com a granulometria (-53+38) μm . Esta mesma fração propiciou também o melhor resultado de agregação para o sistema cassiterita /oleato.

A fração granulométrica é uma variável física de grande importância nos processos de agregação hidrofóbica de minerais. Conforme observado nas FIGURAS 5.7 e 5.12, a fração granulométrica a ser colocada junto com a fração a agregar, não deverá apresentar uma razão de tamanhos muito grande. Se a razão for muito pequena, a probabilidade de colisões entre partículas será limitada inviabilizando a formação de agregados. Contudo se a razão for grande, a probabilidade de colisões entre partículas de tamanho maior será alta e conseqüentemente a quebra de agregados por essas partículas decorrerá na redispersão dos ultrafinos. Alguns trabalhos referenciados na literatura tratam sobre o efeito da granulometria [1, 2].

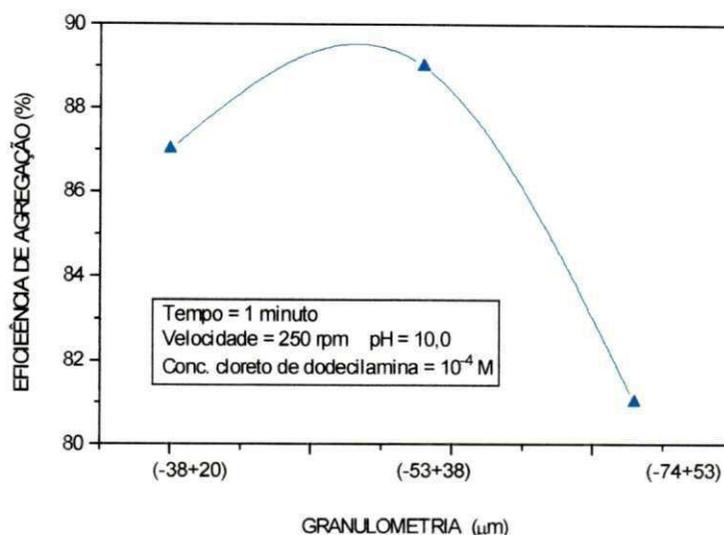


FIGURA 5.12 – Efeito da granulometria sobre a agregação hidrofóbica da cassiterita na presença de DDACL.

Os resultados obtidos variando-se a velocidade e o tempo de agitação sobre a agregação da cassiterita, mantendo-se constante a concentração de DDACL em 10^{-4} M, pH 10,0 e granulometria $(-53 + 38)$ μm , são mostrados nas FIGURAS 5.13 e 5.14, respectivamente. Observa-se que a maior eficiência de agregação foi alcançada com uma velocidade de agitação de 250 rpm (FIGURA 5.13). Para o sistema cassiterita/cloreto de dodecilamina, a barreira energética que manteve as partículas dispersas (repulsão eletrostática) é superada quando a suspensão é agitada nesta velocidade. Como pode ser constatado nesta figura, o aumento da taxa de agitação implicou a quebra dos agregados e redispersão das partículas na solução. Foi verificado que o condicionamento da cassiterita com cloreto de dodecilamina, ao invés de oleato, proporcionou que a repulsão eletrostática entre as partículas (barreira energética) fosse superada com menores taxas de agitação (FIGURA 5.8 e FIGURA 5.13). Em termos de consumo energético, o processo de agregação de cassiterita com cloreto de

dodecilamina é mais vantajoso em relação ao oleato, já que com menores taxas de agitação, o menor consumo de energia pode ser bastante significativo.

Em relação ao tempo de agitação, a maior eficiência de agregação foi obtida com apenas 1 minuto (FIGURA 5.14). Como pode ser visto nessa figura, acima de 2 minutos de agitação implicou a quebra dos agregados e redispersão das partículas na solução. Foi constatado que o condicionamento da cassiterita com cloreto de dodecilamina, ao contrário do oleato, propiciou a agregação do mineral em menores tempos de agitação (FIGURA 5.9 E FIGURA 5.14). Essa redução do tempo de 60 min para 1 minuto envolve um menor consumo de energia que, indiscutivelmente, deve ser considerada, no caso de potenciais aplicações industriais. Um trabalho realizado por RAJU *et al.* [9] mostrou que as melhores taxas de agregação de quartzo com cloreto de dodecilamina foram obtidas com velocidade e tempo de 500 rpm e 15 minutos, encontrando-se estes valores um pouco acima dos obtidos neste trabalho.

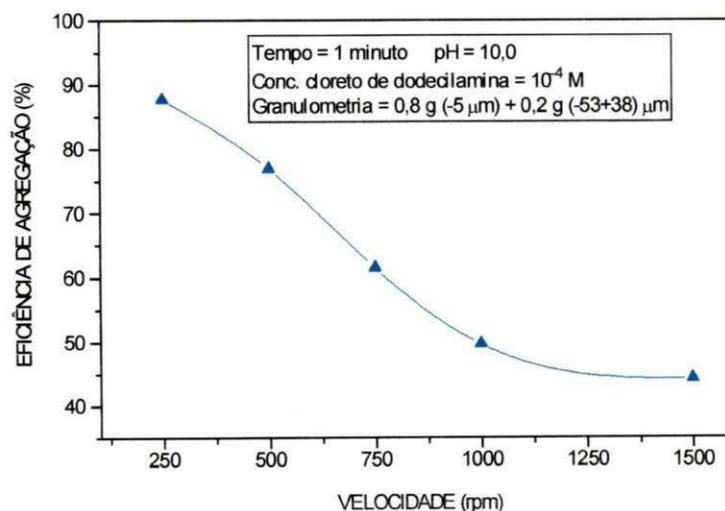


FIGURA 5.13 – Efeito da velocidade sobre a agregação hidrofóbica da cassiterita na presença de DDACl.

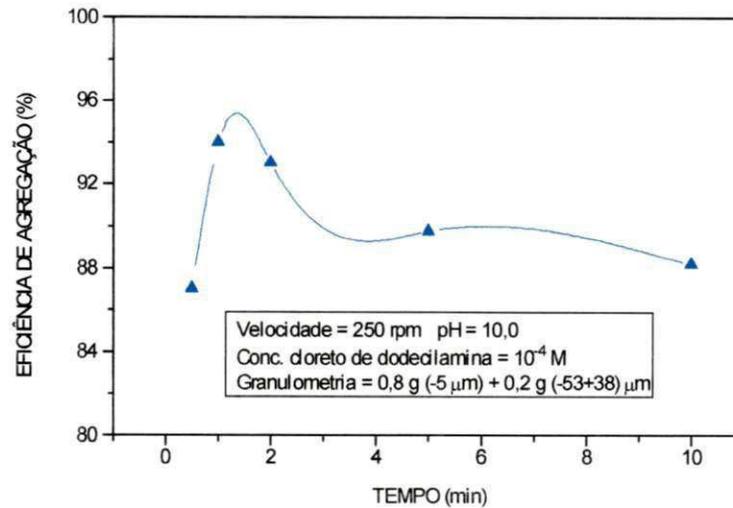


FIGURA 5.14 – Efeito do tempo sobre a agregação hidrofóbica da cassiterita na presença de DDACl.

A FIGURA 5.15 representa o efeito do pH sobre a eficiência de agregação da cassiterita. Os resultados mostraram que o pH 10,0 foi o que maior efeito teve na agregação da cassiterita. Este resultado foi correlacionado com as curvas de microflotação (FIGURA 5.4) e de potencial zeta (FIGURA 5.5). O potencial zeta da cassiterita controlado com dodecilamina teve uma participação importante na eficiência de agregação, conforme pode ser constatado nos resultados apresentados na FIGURA 5.5 e FIGURA 5.15. Em pH 10,0, o potencial zeta da cassiterita em água de $-43,4$ mV passou para $-9,4$ mV quando condicionada com o cloreto de dodecilamina. Neste valor de potencial a eficiência de agregação, que foi acima de 75 %, foi propiciada pela diminuição das cargas superficiais da cassiterita e pela interação entre as cadeias carbônicas adsorvidas na superfície do mineral.

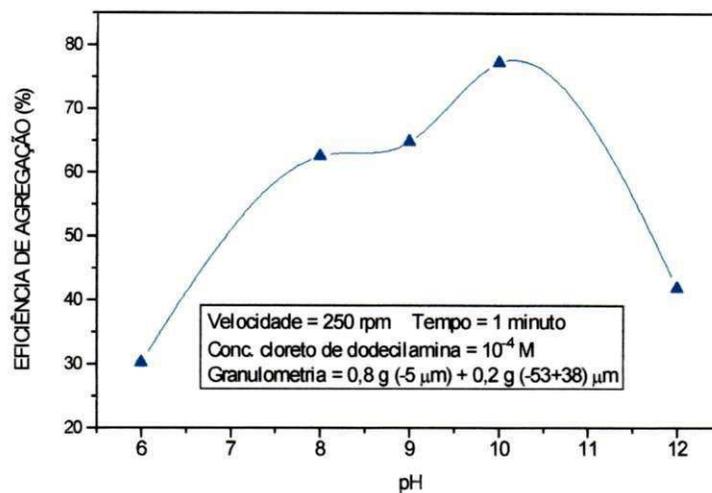


FIGURA 5.15 – Efeito do pH sobre a agregação hidrofóbica da cassiterita na presença de DDACl.

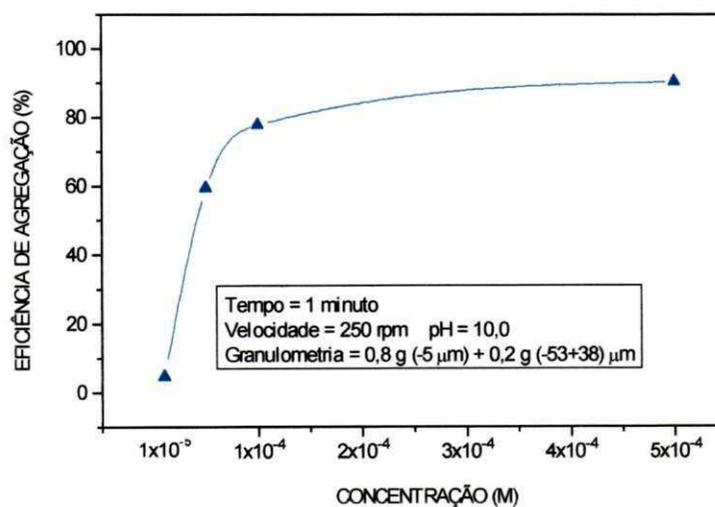


FIGURA 5.16 – Efeito da concentração do DDACl sobre a agregação hidrofóbica da cassiterita.

A FIGURA 5.16 representa o resultado do efeito da concentração de DDACI sobre a agregação da cassiterita, mantendo-se constantes os demais parâmetros. Com o aumento da concentração de cloreto de dodecilamina, verificou-se um aumento de agregação até alcançar 77 % com 10^{-4} M. Acima desta concentração, a eficiência de agregação tende a manter-se estável chegando a 90 % com 5×10^{-4} M. Conforme é observado na FIGURA 5.6, o potencial zeta da cassiterita de $-43,4$ mV em água passou para -14 mV quando condicionada com 10^{-4} M de DDACI, alcançando $-4,5$ mV com uma concentração de 5×10^{-4} M de DDACI. Este ensaio permitiu reforçar a hipótese de que a agregação para o sistema cassiterita /cloreto de dodecilamina além de ser controlado pelas forças hidrofóbicas, é também em parte, controlado pelo potencial zeta.

CAPÍTULO VI

6 – CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais foram obtidas as seguintes conclusões:

— Os ensaios de microflotação permitiram verificar que o cloreto de dodecilamina e o oleato de sódio proporcionaram maior grau de hidrofobicidade à cassiterita em relação ao dodecil sulfato de sódio.

— Os resultados do potencial zeta da cassiterita em função do pH, na presença do cloreto de dodecilamina mostraram que a adsorção do surfatante sobre a cassiterita deu-se através do mecanismo de adsorção física. Uma significativa diminuição do potencial zeta foi constatada em pH 10,0, passando de $-43,4$ mV em água para $-9,4$ mV em DDACl, devido à adsorção eletrostática de espécies iônicas e ionomoleculares da amina sobre a superfície do mineral, carregado negativamente.

— O oleato de sódio aumentou o potencial zeta da cassiterita, com exceção do pH 8,0, para valores mais negativos em toda a faixa de pH estudada, em relação à água. O aumento do potencial deveu-se à adsorção química das espécies do oleato de sódio, dissociadas em meio aquoso com carga negativa, sobre a superfície da cassiterita, também carregada negativamente, acima do seu pcz.

— O estudo da agregação hidrofóbica da cassiterita mostrou que as melhores condições para agregação com oleato de sódio foram: granulometria (-53+38) microns, pH 8,0, concentração de 5×10^{-4} M, velocidade e tempo de agitação de 750 rpm e 60 min, respectivamente.

— Com o cloreto de dodecilamina as melhores condições de agregação foram: granulometria e concentração foram as mesmas do caso anterior, pH 10,0, velocidade de agitação de 250 rpm e tempo de agitação 1 minuto.

— Foi constatado que para o sistema cassiterita/oleato de sódio, além do efeito dos parâmetros estudados, a agregação dependeu do grau de hidrofobização do mineral, enquanto para o sistema cassiterita/cloreto de dodecilamina a agregação dependeu principalmente da ação das forças hidrofóbicas e em parte do potencial zeta.

— O condicionamento da cassiterita com cloreto de dodecilamina, propiciou que a repulsão eletrostática entre as partículas (barreira energética) seja superada com menores taxas de agitação e em tempos menores que o condicionamento do mineral com oleato de sódio. A redução da velocidade de agitação de 750 rpm para 250 rpm e

do tempo de 60 min para 1 min. envolveria um menor consumo de energia que, indiscutivelmente, deve ser considerada, no caso de potenciais aplicações industriais.

Sugestões para Futuros Trabalhos

— Estudar a proporção de partículas grosseiras que devem ser colocadas junto com as partículas finas no processo de agregação hidrofóbica.

— Estudar outras formas de geometria da célula de agregação, que possam propiciar junto com os defletores e outras formas de hélice de agitação, maiores regimes de turbulência que conduzam ao aumento das colisões entre partículas.

— Estudar processos de agregação seletiva que possam ser aplicados a sistemas que envolvam além da cassiterita (mineral valioso) outros minerais como silicatos e óxidos (minerais de ganga).

— Estudar o efeito do tempo de condicionamento com o surfatante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRUM, I. S., VALDERRAMA, L., RUBIO, J. Condicionamento turbulento para a recuperação de finos de minérios por flotação. *Anais do XVI ENTMH*, 1, p. 367-381, 1995.
- [2] JOAQUIM, J. R., TEIXEIRA, R. R., RUBIO, J. Condicionamento em alta intensidade para aumentar a recuperação de finos de minério por flotação. *XVII ENTMME e I SQCATM*, São Paulo, p. 521-541, 1998.
- [3] SUBRAHMANYAM, T. V., FOSSBERG, E. K. S. **Fine particles processing: Shear-flocculation and carrier flotation- a review**. Elsevier Science Publishers B.V., p. 265-283, 1990.
- [4] MEDEIROS, N. **Perfil analítico do estanho**, Rio de Janeiro, DNPM, p. 1-4, 1973.
- [5] DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**; revisto por Cornelius S. Hurlbut, Jr., tradução de Rui Ribeiro Franco. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, p. 320-322, 1981.
- [6] DNPM, Departamento Nacional da Produção Mineral – Anuário Brasileiro 2000/2001.
- [7] WARREN, L. J. Shear flocculation. **Colloid Chemistry in Mineral Processing**, Ed. por: Laskowski, J. S. and Ralston, J. Chapter 10, p. 309-328, 1992.

- [8] GAST, R. G. Surface and Colloid Chemistry, Minerals in soil Environments, Dinauer, Richard C.(ed.), Pub. por Soil Science Society of America Madison, Wisconsin EUA, 1977.
- [9] RAJU, B.G., SUBRAHMANYAM, T. V., SUN, Z., FORSLING, W. Shear – flocculation of quartz. **Int. J. Mineral Process.**, 32, p. 283-299, 1991.
- [10] AKDEMIR, U. Shear flocculation of fine hematite and correlation between flocculation, flotation and contact angle. **Powder Technology**, 94: (1), 1- 4, Nov. 1997.
- [11] WARREN, L. J. Shear flocculation of ultrafine scheelite in sodium oleate solution. **J. Colloid and Int. Sci.**, 50, n° 2, p. Fev. 1975.
- [12] AKDEMIR, U., HIÇYILMAZ, C. Shear flocculation of chromite fines in sodium oleate solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.**, 110, p. 87-93, 1996.
- [13] YARAR, B., MONTE, M.B.M, HAMELMANN, C.R. A. Flocculação. **Tratamento de Minérios**, 2ª ed., cap. 11, CETEM/RJ, Rio de Janeiro, p. 479-497, 001998.
- [14] LINS, F. F. LINS, F.F. Uma metodologia para cálculo da constante de Hamaker de minerais e aplicação da teoria X-DLVO à agregação e flotação de talco. **Tese de doutorado**, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, p.1-108,1995.
- [15] ANDERY, P. A. **Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia**, VII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, Recife – PE, p. 205 - 239, 1980.
- [16] BILGEN, S., WILLS, A. B., AKDOGAN, G. Shear flocculation of cassiterite with sulphosuccinamate surfactant. **Inst. Min. Metall., Section C**, 103, September-December, p. 220-223, 1994.

- [17] HICYILMAZ, C., BILGEN, S., OZBAS, K. E. The effect of dissolved species on hydrophobic aggregation of fluorite. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp**, **121**, p. 15-21, 1997.
- [18] CASTRO, S. H., STOCKER, R., LASKOWSKI, J. S. The effect of hydrophobic agglomerant on the flotation of fine molybdenite particles. **Proceedings of the XX Int. Min. Process. Congress** – Aachen, p. 559-569, 21-26 September 1997.
- [19] SONG, S. X., LOPES-VALDIVIESO, A., et al. Floc flotation of galena and sphalerite fines. **Minerals Eng.**, **14**, N° 1, p. 87-98, 2001.
- [20] FARIAS, J. O., IGNÁCIO, J. A. G. Estudos de recuperação de finos de fosfato por floculação seletiva. **Mineração & Metalúrgica**, n° 441, p. 16-19, FEV. 1983.
- [21] MIDDEA, A., MONTE, M.B.M., PALMIERI, V., LINS, F.F. Recuperação de finos de cromita por separação magnética e agregação hidrofóbica. **53º Congresso Anual da ABM**, 1998.
- [22] CORREIA, P. F., CHAVES, A. P. Recuperação de partículas minerais finas e ultrafinas no âmbito da concentração gravítica. **XVII ENTMME e I SQCATM**, **1**, Águas de São Pedro, SP, p. 483-491, 1998
- [23] FUERSTENAU, D. W. Flotation science and engineering: advances and challenges, **XVI Int. Min. Process. Congress**, ed. by E. Forssberg, Elsevier Sci. Pub., p. 63-90, 1988.
- [24] DANTAS, J. O. C., ADAMIAN, R. O efeito da presença de finos na flotação do fosfato de Italaia, Brasil, **Anais do II EHSTM e do XII ENMH**, **1**, RJ, p. 523-537, 25-29 de Maio de 1987.
- [25] MEDEIROS, J. A. L., CORRÊA, A. A. Fenômenos de agregação: sua influência sobre operações de processamento de minerais. **XIII ENMH**, São Paulo: p. 37-49, 1988.

- [26] SALUM, M. J. G., ASSIS, S. M., LEAL, F. S. F. Contribuição ao entendimento da relação entre agregação e desempenho na flotação. **Anais do III EHSTM e do XV ENMH**, São Lourenço, MG, p. 116-135, Set. 1992.
- [27] BILGEN, S. WILLS, B. A. Shear Flocculation – A review. **Minerals Eng.**, 4, N°. 3/4, p. 483-487, 1991.
- [28] ARAÚJO, A. C., GALERY, R. Técnicas para analisar dispersão/agregação. **Anais do II ENMH**, 1, Rio de Janeiro, p. 234-245, 1987.
- [29] WELLENKAMP, F.J., VALDIVIEZO, E. V., et al . Influência do pH na dispersão-agregação e na moagem ultrafina de mica. **XVII ENTMME e I SQCATM**, 1, Águas de São Pedro, SP, p.507-605, 1998.
- [30] PALMIERI, V., MIDDEA, A., LINS, F. F. Recuperação de finos de hematita por separação magnética e agregação hidrofóbica. **IV Jornadas Internas do CETEM**, Rio de Janeiro, 1998.
- [31] SHAW, D. J. – **Introdução à química dos colóides e de superfícies**; tradução: Juergen Heinrich Maar. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. Universidade de São Paulo, p.102-142, 1975.
- [32] BUENO, W. A. *et al.* – **Química geral**; São Paulo, McGraw-Hill do Brasil, 1978.
- [33] MAHAN, B. M., MYERS, R. J. – **Química um curso universitário**; tradução: Koiti Araki, Denise de Oliveira Silva e Flávio Massao Matsumoto São Paulo, Edgard Blücher, Ed. Da Universidade de São Paulo, 1995.
- [34] FREIRE, J. A. – Flotação Aniônica do Espodumênio da Mina Seridozinho-Paraíba. **Dissertação de Mestrado**, UFPB 1991.

- [35] PAULA, A. A. O., LEONARDO, M. T. Aspectos fundamentais do comportamento de colóides em suspensões – Estudos de casos. **XVII – ENTMME e I SQCATM**, São Paulo, p. 607-624, 1998.
- [36] PASCOE, R. D., DOHERTY, E. Shear flocculation and flotation of hematite using sodium oleate. **Int. J. Mineral Process.**, **51**, p. 269-282, 1997.
- [37] PASCOE, R.D., WILLS, B. A. Selective aggregation of ultrafine hematite and quartz under high shear condition with conventional flotation collectors. **Minerals Eng.**, **7**, n° 5/6, p. 647-656, 1994.
- [38] WEISSENBORN, P. K., WARREN, L. J., DUNN, J. G. Optimisation of selective flocculation of ultrafine iron ore. **Int. J. Mineral Process.**, **42**, p. 191-213, 1994.
- [39] CHIN, CHING-JU, YIACOUMI, S., TSOURIS, C. Shear – induced flocculation of colloidal particles in stirred tanks. **J. Colloid and Int. Sci.**, **206**, p. 532-545, 1998.
- [40] SIVAMOHAN, R., CASES, J. M. Dependence of Shear – flocculation on surface coverage and zeta Potential. **Int. J. Mineral Process.**, **28**, p. 161-172, 1990.
- [41] VALDERRAMA, L., GUZMÁN, D., ZAZZALI, B. Efecto de la hélice en la recuperación de partículas finas de cobre y oro en relaves. **VI SHMMT/XVIII ENTMME**, Rio de Janeiro – RJ, p. 204-208, 2001.
- [42] VALDIVIEZO, E. V. Interações sinérgicas em soluções mistas de surfatantes catiónicos e não-iônicos e seu efeito na hidrofobicidade de hematita e quartzo. **Tese de doutorado**, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro 1995.
- [43] FUERSTENAU, D. W. & FUERSTENAU, M. C., The flotation of oxide minerals, In: **Principles of flotation**, R. P. King (ed), Ch. 7, 109-137, 1982.

[44] FARIAS, J. O, ADAMIAN, R. Flotação seletiva de cassiterita e fluorita de minérios primários. **Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ**, p. 312-331, 1986.

[45] VALDIVIEZO, E., ARAÚJO, A. C. e OLIVEIRA, J. F. Hydrophobic behaviour of quartz and hematite surfaces in presence of mixtures of cationic and nonionic surfactants. **Anais do XX Int. Mineral Process. Congress, Aachem, Alemanha**, 1997.

[46] FARIAS, J. O, ADAMIAN, R. Adsorção de ácido oléico em cassiterita e fluorita. **Anais do II EHSTM e do XII ENMH, RJ**, p. 296-311, 25-29 de Maio de 1987.

[47] AKDEMIR, U., HIÇYILMAZ, C. Selective shear flocculation of chromite from chromite serpentine mixtures. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp**, 132, p. 75-79, 1998.

[48] SONG, S. X., LOPES-VALDIVIESO, A., et al. Hydrophobic flocculation of galena fines in aqueous suspensions. **J. Colloid and Int. Sci.**, 227, (2) , p. 272-281, Jul. 15 2000.