

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

TAUARA AUGUSTO MIRANDA

INFLUÊNCIA DO NITRATO DE FERRO III NA RESPOSTA À  
FLOTAÇÃO DE CALCOPIRITA E MOLIBDENITA COM  
TIOCOLETORES

São Paulo

2012



TAUARA AUGUSTO MIRANDA

INFLUÊNCIA DO NITRATO DE FERRO III NA RESPOSTA À  
FLOTAÇÃO DE CALCOPIRITA E MOLIBDENITA COM  
TIOCOLETORES

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
para obtenção do título de Engenheira Química

São Paulo

2012



TAUARA AUGUSTO MIRANDA

INFLUÊNCIA DO NITRATO DE FERRO III NA RESPOSTA À  
FLOTAÇÃO DE CALCOPIRITA E MOLIBDENITA COM  
TIOCOLETORES

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
para obtenção do título de Engenheira Química

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Laurindo de Salles Leal Filho

São Paulo

2012



## RESUMO

Desejou-se investigar a influência do nitrato de ferro III na resposta à flotação (recuperação) de minerais puros (calcopirita e molibdenita) na presença de tiocoletores. Pretendeu-se descobrir se o Polímero Poliacrílico Ácido (PAA), já testado em experimentos de flotação envolvendo galena e esfalerita no Ian Wark Research Institute (Adelaide-Austrália), aumentaria significativamente a recuperação da calcopirita e da molibdenita. O presente trabalho visa analisar os resultados dos experimentos de flotação da calcopirita e da molibdenita, nos quais, variou-se a concentração de agentes modificadores (nitrato de ferro III e PAA) e também coletores (xantato isopropílico de sódio, óleo diesel e ditiofosfato isobutílico-diisobutílico de sódio). Além dos experimentos de flotação, aplicou-se a técnica eletro-acústica para estudar o grau de dificuldade de destacar uma bolha da superfície de uma partícula mineral. Conclui-se que uma concentração maior de nitrato de ferro III implica em uma menor recuperação da calcopirita e da molibdenita e a presença do PAA implica em um aumento na recuperação da calcopirita e da molibdenita. Este trabalho de conclusão de curso também apresenta sugestões e recomendações de novos experimentos que possam analisar em detalhes a superfície das partículas dos minerais condicionadas com o PAA e que possam comprovar a eficiência do polímero na presença de nitrato de alumínio ao invés que nitrato de ferro III, por exemplo.

Palavras-chave: Flotação. Calcopirita. Molibdenita. Nitrato de ferro III. Polímero Poliacrílico Ácido (PAA). Coletores. Técnica eletro-acústica.



## ABSTRACT

The aim of this study is an evaluation of the influence of the iron nitrate III in response to the flotation (mass recovery) of the pure minerals (chalcopyrite and molybdenite) in the presence of sulfur based collectors. Great effort has been spent on finding if the Polyacrylic Acid Polymer (PAA), already tested before in experiments involving galena and sphalerite in the Ian Wark Research Institute (Adelaide-Australia), would improve significantly the mass recovery of the chalcopyrite and molybdenite. This study analyzed the results of the chalcopyrite and molybdenite flotation experiments, in which, the concentrations of modifying agents (iron nitrate III and PAA) and also collectors (sodium isopropyl xanthate, diesel oil and sodium isobutyl-diisobutyl dithiophosphate) were changed. In addition to the flotation experiments, the electro-acoustic technique was applied to study the degree of difficulty to detach a bubble from the surface of a mineral particle. It was possible to conclude that a higher concentration of iron nitrate III leads to a lower mass recovery and the presence of the PAA leads to a higher mass recovery of the chalcopyrite and molybdenite minerals. This study also includes a set of suggestions and recommendations about new experiments that could analyze in details the mineral surface conditioned with the PAA and verify the efficiency of the polymer in the presence of aluminium nitrate instead of iron nitrate III, for example.

Keywords: Flotation. Chalcopyrite. Molybdenite. Iron nitrate III. Polyacrylic Acid Polymer (PAA). Collectors. Electro-acoustic technique.



# *Sumário*

*Introdução* ----- 1

## *Primeira parte*

### *Capítulo 1*

*Aspectos Gerais da Flotação* ----- 4

### *Capítulo 2*

*Baixa Recuperação Mássica dos Minerais*----- 7

### *Capítulo 3*

*Mecanismos de Revestimento da Superfície Mineral*----- 10

### *Capítulo 4*

*Presença de Contaminantes Durante a Flotação*----- 16

### *Capítulo 5*

*Controle do Revestimento da Superfície Mineral*----- 21

## *Segunda parte*

### **Capítulo 6**

<i>Minerais Analisados</i> -----	24
6.1. <i>Calcopirita</i> -----	24
6.2. <i>Molibdenita</i> -----	27

### **Capítulo 7**

<i>Reagentes Utilizados Durante a Flotação</i> -----	30
7.1. <i>Coletores</i> -----	30
7.2. <i>Agentes Espumantes</i> -----	32
7.3. <i>Concentração de Reagentes</i> -----	33

### **Capítulo 8**

<i>Máquinas de Flotação</i> -----	34
8.1. <i>Componentes e Princípios de Funcionamento</i> -----	34
8.2. <i>Condições Utilizadas nos Experimentos</i> -----	36
8.3. <i>Aparelhagem Anexa</i> -----	37

### **Capítulo 9**

<i>Método Experimental</i> -----	38
9.1. <i>Experimentos com a Calcopirita</i> -----	39
9.2. <i>Experimentos com a Molibdenita</i> -----	41

## **Capítulo 10**

<i>Resultados</i> -----	44
10.1. <i>Resultados dos Experimentos com a Calcopirita</i> -----	44
10.2. <i>Resultados dos Experimentos com a Molibdenita</i> -----	49

## **Capítulo 11**

<i>Discussões</i> -----	55
11.1. <i>Discussões sobre a Calcopirita</i> -----	55
11.2. <i>Discussões sobre a Molibdenita</i> -----	58

## **Capítulo 12**

<i>Técnica Eletro-Acústica Complementar</i> -----	61
12.1. <i>Técnica Aplicada à Calcopirita</i> -----	65
12.2. <i>Técnica Aplicada à Molibdenita</i> -----	67
 <i>Conclusões</i> -----	 69
 <i>Referências</i> -----	 75



## *Introdução*

A flotação pode ser empregada na separação de minerais, na recuperação de corantes em indústrias que fabricam papel, no tratamento de água e de esgoto. Recentemente, pesquisas demonstraram que é possível usar a técnica para despoluir rios, separar plásticos de diferentes características e até mesmo separar microrganismos.

Nos últimos anos, países como China e Índia, passaram a consumir, em quantidades relevantes, produtos de origem mineral. Este é apenas um fato que corrobora a necessidade de ampliar a escala de produção mineral mundial através do desenvolvimento e do aprimoramento das tecnologias envolvidas no processamento de minerais.

Com a descoberta da flotação, é possível produzir a quantidade mundial demandada de metais básicos como cobre, chumbo, zinco e níquel, de metais nobres, do fosfato necessário ao desenvolvimento da agricultura e do aço.

A flotação é uma técnica de concentração baseada nas características superficiais das partículas minerais. Esta técnica é, em muitos casos, o único caminho para concentrar certos minérios.

O bom desempenho do processo de flotação depende do sucesso de três eventos, que devem ocorrer de forma seqüencial, dentro de um certo período (Rodrigues, 2001): 1) após entrar em uma célula de flotação, as partículas minerais deverão colidir com as bolhas de ar, permanecendo em contato com as mesmas por frações de segundo. Tal evento é controlado pelas condições hidrodinâmicas do meio; 2) durante o contato, partículas com

variado grau de hidrofobicidade deverão aderir às bolhas de ar, formando agregados estáveis. Esse evento é controlado por parâmetros físico-químicos interfaciais (ângulo de contato, grau de hidrofobicidade, tempo de indução); 3) após formado, o agregado partícula-bolha flutuará através de um meio onde várias forças (inércia, gravidade, peso) contrárias a este movimento estão atuando. Para sobreviver a essas forças, a tenacidade da adesão deverá preponderar sobre elas.

Logo, o processo de flotação, embora complexo, pode ser conceptualizado em termos de subprocessos e a probabilidade de flotação depende da probabilidade de colisão, de adesão e da formação de um agregado partícula-bolha estável.

Dentro desse contexto, o presente trabalho está estruturado em duas partes principais: a primeira parte é concentrada nos aspectos teóricos do processo de flotação apresentados em literatura e a segunda parte descreve toda a metodologia experimental empregada com o objetivo de aumentar a recuperação mássica dos minerais calcopirita e molibdenita quando nitrato de ferro III está presente nas células de flotação.

Na parte de revisão de literatura são descritos os aspectos gerais da flotação, os principais motivos que levam a reduções nas recuperações mássicas de determinados minerais, como ocorre a deposição de camadas hidrofílicas ao redor da partícula mineral a ser flotada e como é possível preveni-las ou removê-las.

A segunda parte inicia com uma breve introdução aos minerais analisados, calcopirita e molibdenita. Logo em seguida, são apresentados os reagentes utilizados durante o processo de flotação e toda a aparelhagem empregada, bem como os aparelhos anexos. O trabalho segue com uma descrição detalhada do

método experimental, dos resultados obtidos para cada mineral analisado e as discussões relacionadas.

Por fim, é discutida a aplicação da Técnica Eletro-Acústica como um complemento ao estudo realizado.

# *Capítulo 1*

## *Aspectos Gerais da Flotação*

A flotação é uma técnica de separação de misturas muito usada na indústria de minerais, na remoção de tinta de papel e no tratamento de esgoto, entre outras utilizações e tem sido praticada com sucesso em escala industrial por 100 anos. Segundo Hall (1996), em processamento mineral, não há nenhum método mais seletivo e versátil para separar partículas minerais na faixa de 10 a 250  $\mu\text{m}$ .

O método é baseado em diferenças nas propriedades superficiais de partículas sujeitas a separação. As partículas que devem ser flotadas são tratadas superficialmente de modo a se tornarem cada vez mais hidrofóbicas.

Resumidamente, a técnica consiste em introduzir bolhas de ar à mistura. Algumas partículas aderem às bolhas de ar e deslocam-se para a superfície onde se acumulam sob a forma de espuma que pode ser removida da solução, resultando na separação efetiva dos componentes de uma mistura. É um processo de separação entre sólidos e líquidos, no qual o sólido é transportado para a superfície em conjunto com as bolhas de ar e então removido.

O ângulo de contato é um parâmetro de superfície que explica porque, no processo de flotação, algumas partículas aderem às bolhas de ar preferencialmente em relação a outras. Tais partículas possuem uma superfície hidrofóbica, fazendo com que a tensão superficial da água expulse a partícula do líquido e

promova a adesão da partícula na superfície da bolha de ar. Este fenômeno não ocorre com os outros componentes hidrofílicos de ângulos de contato pequenos, presentes no sistema e que preferem permanecer no meio líquido em vez de aderir à superfície da bolha de ar. Além da natureza físico-química da superfície, o tamanho da partícula também é fator limitante do processo, pois para ser arrastada, a partícula deverá ter dimensões próximas das coloidais.

A flotação de partículas envolve uma série de sucessivos sub-processos, cujo mais importante é a interação entre a partícula e a bolha de ar. Três estágios de interação devem ocorrer. Em primeiro lugar, é necessário que as trajetórias da partícula e da bolha permitam uma aproximação até uma distância mútua muito pequena. Sendo a bolha, em geral, de dimensões bem maiores, o estágio inicial de colisão assemelha-se à situação de uma partícula aproximando-se de uma interface plana. A elasticidade da superfície da bolha permite a formação de uma depressão no momento do choque e então a bolha absorve a energia cinética da partícula que posteriormente será convertida em energia potencial. Durante o segundo estágio, o fino filme líquido entre a partícula e a bolha é conduzido ao seu ponto de ruptura, permitindo o estabelecimento de um ângulo de contato elevado e estável entre a partícula e a bolha, ou seja, tem-se a formação de uma linha de contato envolvendo as interfaces sólido-líquido, líquido-gás e sólido-gás. Este processo origina uma área de contato entre a partícula e a bolha conduzindo ao estágio final que envolve a formação do agregado partícula-bolha estável.

Embora a técnica da flotação seja simples, os fenômenos que a governam são de alta complexibilidade. Ela envolve a

fixação seletiva de partículas específicas à bolha de ar e o subsequente transporte do agregado partícula-bolha da polpa à espuma (Laskowski et al., 1974). Portanto, é um processo que depende do controle da química da polpa, do aumento da hidrofobicidade das partículas minerais que devem ser flotadas, da hidrodinâmica e da dispersão do gás na célula (Deglon et al., 2000; Flint, 1973). Segundo Li (1993), os princípios básicos da flotação podem ser divididos em duas áreas principais: a química de superfície (as interações, a energia, a adsorção em interfaces, a molhabilidade natural de minerais e o uso de reagentes para tornar hidrofóbicas as superfícies minerais) e a hidrodinâmica (a dispersão das bolhas de ar, a suspensão de sólidos, a colisão e a adesão entre partículas minerais e bolhas de ar, a estabilidade do agregado partícula-bolha e o tamanho da partícula).

## *Capítulo 2*

### *Baixa Recuperação Mássica dos Minerais*

Partículas minerais que possuem uma superfície hidrofóbica são facilmente aderidas às bolhas de ar durante o processo da flotação. A presença de camadas hidrofílicas em tal superfície conduz a baixas recuperações mássicas dos minerais.

A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) é uma técnica experimental de análise que permite identificar quantitativamente todos os elementos químicos na superfície de uma amostra material, suas concentrações relativas, o ambiente químico dos elementos (estados de oxidação) e em casos específicos permite inclusive inferir a morfologia da superfície em análise. A técnica XPS tem identificado espécies hidrofílicas de óxidos e hidróxidos de ferro na superfície de algumas partículas minerais e a presença de tais componentes compromete o resultado desejado no processo de flotação.

As possíveis origens de espécies hidrofílicas de óxidos e hidróxidos de ferro na superfície de algumas partículas minerais são durante a moagem do mineral envolvido no processo de flotação ou durante o processo de dissolução do mineral.

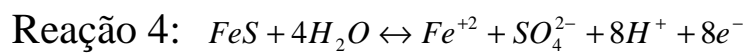
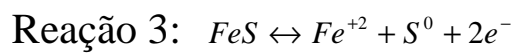
Como já citado anteriormente, as partículas minerais devem ter dimensões coloidais para que possam formar o agregado partícula-bolha e serem transportadas para a superfície da célula de flotação, logo, são submetidas a um processo de moagem, no qual ocorre a abrasão e a corrosão do mineral. Estudos mostram que a recuperação mássica dos minerais é mais elevada quando

estes são moídos em máquinas feitas por aço inoxidável. O comprometimento no desempenho da flotação está diretamente relacionado à quantidade de ferro presente na máquina de moagem e as interações galvânicas associadas. As interações galvânicas são classificadas como interações mineral-mineral, mineral-reagente e mineral-máquina de moagem. É importante entender a interação mineral-máquina de moagem, pois diz respeito à formação das espécies de ferro. A superfície reativa da máquina de moagem feita por ligas de aço atua como ânodo e ocorre então a oxidação do ferro (Reação 1) enquanto que o mineral atua como cátodo e o oxigênio sofre redução (Reação 2). O ferro dissolvido pode reagir com os íons hidroxilas gerados nos locais em que ocorre a reação catódica, formando assim espécies de óxidos e hidróxidos de ferro tais como  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeOOH}$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . A formação destas espécies depende então da geração dos íons hidroxilas na superfície do mineral, a qual é favorecida na presença de minerais nobres como a calcopirita.

Reação 1:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2e^-$  reação anódica

Reação 2:  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{OH}^-$  reação catódica

Em alguns minérios, o mineral menos nobre pode sofrer oxidação em relação ao mineral mais nobre. Para ilustrar temos o caso da pirrotita, o mineral menos nobre em contato com a magnetita, o mineral mais nobre. Os íons de ferro liberados na oxidação da pirrotita (Reações 3 e 4) podem formar espécies de hidróxidos de ferro do tipo  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeOOH}$  e  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ .



É importante ressaltar que as espécies de óxidos e hidróxidos de ferro geradas dependem da concentração de íons de ferro, do pH, da temperatura, das técnicas de preparação do mineral, da idade do mineral e ainda da presença de outros ânions.

## *Capítulo 3*

### *Mecanismos de Revestimento da Superfície Mineral*

Analisando as condições nas quais ocorrem a interação entre os contaminantes óxidos e hidróxidos de ferros e as partículas minerais, como por exemplo, o pH do meio, a força iônica, a densidade de revestimento e a seletividade da adsorção das partículas, é possível compreender os mecanismos relacionados ao revestimento da superfície mineral.

Estudos recentes demonstram que o contato e a adesão de contaminantes óxidos e hidróxidos de ferros na superfície das partículas minerais são induzidos através de atrações eletrostáticas. O revestimento da superfície mineral é intenso e denso quando os potenciais zeta dos contaminantes e das partículas minerais diferem em magnitude e sinal e o valor do potencial zeta das partículas minerais é próximo do ponto iso-elétrico dos contaminantes.

A formação do revestimento da superfície do mineral é controlada pelas energias de interação entre os contaminantes e as partículas minerais e envolve um processo de heterocoagulação.

A energia de interação pode ser descrita pela equação abaixo:

Equação 1:  $V_T = V_A + V_R + V_S$

Onde,  $V_T$  representa a energia total de interação,  $V_A$  as energias de interação devido as forças de van der Waals, eletrostáticas e

estéricas,  $V_R$  as energias de interação devido aos efeitos hidrofóbicos e  $V_S$  as energias de interação devido aos efeitos de hidratação.

A heterocoagulação entre os contaminantes e as partículas minerais é geralmente controlada pelos contributos  $V_A$  e  $V_R$  e é quantitativamente prevista pela teoria Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO). Com esta teoria é possível criar um modelo quantitativo para as interações entre macro-partículas onde dois tipos de forças de natureza eletromagnéticas, as forças eletrostáticas da dupla camada e as forças de van der Waals, agem entre as partículas em função da distância entre elas.

A teoria DLVO apresenta limitações inerentes ao modelo tanto por hipóteses simplificadoras, por limitações intrínsecas, quanto por negligência de outras forças, normalmente chamadas de não-DLVO. Há algumas forças que não são levadas em conta pela teoria DLVO e que podem ser significantes.

Como já explicitado anteriormente, as forças eletrostáticas da dupla camada e as forças de van der Waals são explicadas pela teoria DLVO.

### ➤ *Forças eletrostáticas da dupla camada:*

Partículas minerais imersas em soluções polares desenvolvem uma superfície eletricamente carregada na interface sólido-líquido, devido a mecanismos como a ionização de grupos superficiais (exemplo: dissociação de grupos OH e SH) e a adsorção de espécies iônicas na superfície das partículas minerais. Esta superfície eletricamente carregada influencia a distribuição

dos íons em solução, de modo que, contra-íons sejam atraídos para a superfície carregada e espécies de carga similar sejam repelidas. Devido ao desequilíbrio de íons nas proximidades da superfície carregada há a formação de uma dupla camada elétrica.

A dupla camada elétrica, formada ao redor de uma partícula mineral carregada, pode ser descrita qualitativamente através do modelo de Stern-Graham. Segundo o modelo, existe duas regiões ao redor da partícula, uma mais interna (camada de Stern) contendo íons adsorvidos e uma mais externa (camada difusa) caracterizada por alta concentração de contra-íons. Segue abaixo uma simplificação do modelo.

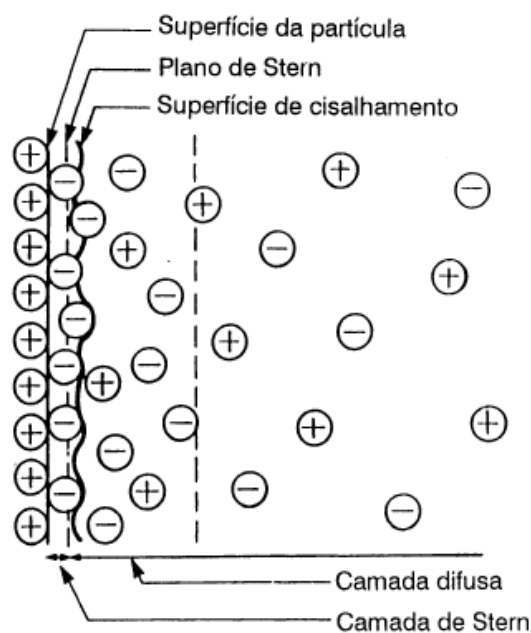


Figura 1: Dupla camada elétrica - modelo de Stern

Como mostrado na figura seguinte, o potencial elétrico diminui linearmente a partir da superfície da camada de Stern enquanto que na região difusa o potencial decai exponencialmente.

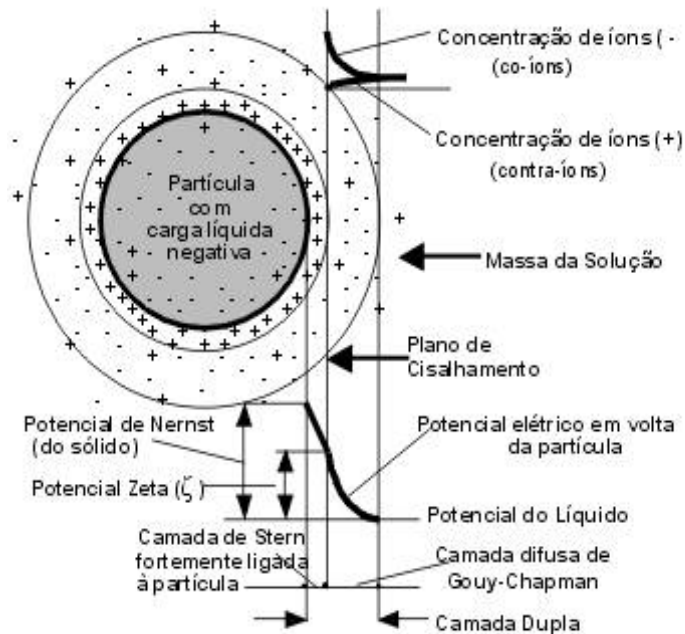


Figura 2: Potencial elétrico - modelo de Stern

➤ **Forças de van der Waals:**

As forças de van der Waals surgem devido a interações eletrostáticas de curta distância. Logo, em sistemas reais, a contribuição destas forças não é relevante devido à rugosidade dos minerais.

O perfil energia total de interação versus distância é usado para prever a interação entre as partículas. Quando as partículas se aproximam uma da outra, há uma barreira energética que tende a

prevenir o contato entre as partículas e assim impede a agregação. À medida que as partículas se aproximam, é atingido um ponto de metaestabilidade, correspondente a um mínimo secundário. Nesse estado, as partículas se mantêm separadas por um filme líquido a uma distância relativamente grande, ou seja, não há floculação. As partículas podem, no entanto, se vencida uma barreira de energia, atingir um estado termodinamicamente mais estável, correspondente a um mínimo primário. Nesse ponto, a distância entre as partículas é a menor possível, o que significa na prática o fenômeno da floculação. A barreira de energia deve, portanto, ser suficientemente alta a fim de manter a suspensão num estado de relativa estabilidade eletrostática, no ponto de mínimo secundário. Fatores controláveis que influenciam esse processo de estabilização são o valor do potencial zeta, a concentração de íons na solução e o tamanho de partícula.

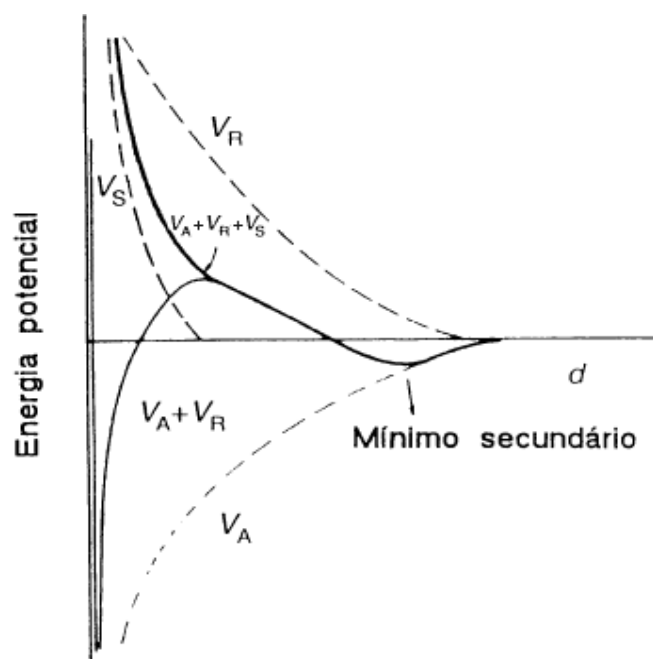


Figura 3: Energia potencial durante a interação entre partículas

As interações entre ácidos e bases e as ligações de hidrogênio são forças não explicadas pela teoria DLVO e que apresentam papel significativo na interação entre partículas.

➤ ***Interações entre ácidos e bases:***

Contaminantes óxidos e hidróxidos metálicos presentes na superfície de minerais podem interagir com outras espécies em solução através de interações do tipo ácido-base.

Grupos hidroxilas na superfície dos minerais podem dar ou receber um próton comportando-se como um ácido ou uma base de Bronsted. Se o átomo metálico em questão tiver uma alta valência positiva, as espécies de hidróxidos presentes na superfície tornam-se doadores de próton. Óxidos e hidróxidos metálicos com alto ponto isoelétrico, entre 10 e 12, são bases fortes enquanto que baixo ponto isoelétrico indica ácidos fortes.

➤ ***Ligações de hidrogênio:***

A intensidade das ligações de hidrogênio é menor comparada a uma ligação covalente convencional, porém maior em relação as forças de van der Waals que unem moléculas apolares. As ligações de hidrogênio ocorrem entre dois grupos de hidróxidos ou entre um grupo hidrogênio e um grupo funcional contendo um átomo de oxigênio (exemplo: grupo carboxila).

## *Capítulo 4*

### *Presença de Contaminantes Durante a Flotação*

Como já descrito anteriormente, a presença de camadas hidrofílicas na superfície de um mineral impacta muito sobre a hidrofobicidade deste, desfavorecendo as recuperações mássicas dos minerais. O decréscimo na recuperação de partículas grossas e maiores, uma vez que estas são mais sensíveis as mudanças na hidrofobicidade, é uma das evidências desse acontecimento. Apenas a presença de camadas hidrofílicas na superfície de um mineral hidrofóbico impacta negativamente na flotação, pois, se há uma camada hidrofóbica na superfície de um mineral hidrofóbico, este revestimento não interfere no processo de flotação.

Os contaminantes óxidos e hidróxidos metálicos que constituem as camadas hidrofílicas na superfície de um mineral podem causar indiretamente um decréscimo nas recuperações mássicas dos minerais, pois inibem a adsorção de coletores ou consomem grandes quantidades de coletores, de modo que, apenas uma pequena quantidade estará disponível para as partículas minerais da polpa nas células de flotação. Os coletores são surfactantes que se adsorvem seletivamente na interface sólido-líquido, tornando as partículas minerais hidrofóbicas, logo, uma baixa quantidade de coletor pode comprometer a flotação de determinados minerais.

Sabe-se que nem todas as colisões entre partículas e bolhas resultam em flotação. Somente as partículas hidrofóbicas aderem

à superfície das bolhas de ar. Assim, a eficiência total com que as bolhas de ar coletam as partículas minerais pode ser relacionada com o produto da eficiência de cada um dos sub-processos envolvidos na flotação.

A eficiência total com que as bolhas de ar coletam as partículas minerais é representada pela Equação 2 e ajuda a interpretar os efeitos das camadas contaminantes hidrofílicas na superfície de um mineral.

Equação 2:  $E_{coll} = E_c \cdot E_a \cdot E_s$

Onde,  $E_{coll}$  representa a eficiência total com que as bolhas de ar coletam as partículas minerais,  $E_c$  a eficiência da colisão entre as bolhas de ar e as partículas minerais,  $E_a$  a eficiência da adesão entre as bolhas de ar e as partículas minerais e  $E_s$  a eficiência da estabilidade do agregado partícula-bolha.

Para se ter uma colisão, é primeiro necessário que uma partícula sedimentando-se encontre uma bolha ascendente. Depois deste encontro, é necessário que ele resulte em uma colisão real, isto é, que a partícula realmente alcance a superfície da bolha (Öteyaka et al., 1994). Segundo Ahmed et al. (1989), o movimento entre partículas e bolhas em uma célula de flotação é extremamente complexo. Baseando-se nos estudos da equação de movimento de uma partícula esférica em relação a uma bolha de mesma forma geométrica (muito maior que a partícula), elevando-se no líquido ao longo de um recipiente, observa-se que a resistência hidrodinâmica do meio tenderá a arrastar a partícula em torno da bolha, seguindo a direção do escoamento. A inércia da partícula e a gravidade agem de modo combinado, a fim de

retirar o sólido das linhas de corrente e direcioná-lo ao topo da superfície da bolha (Rodrigues, 2001). Dessa forma, para colidir com uma bolha, uma partícula sólida deve ter impulso suficiente para resistir à tendência de seguir as linhas de correntes ao redor da bolha (Ahmed et al., 1989). Analisando os modelos de colisão, pode-se dizer que eles comprovam que a ocorrência de colisões entre partículas hidrofóbicas e bolhas de ar está condicionada principalmente aos tamanhos de partículas e de bolhas. Porém, outros fatores afetam a colisão, tais como: número e distribuição das bolhas geradas na célula de flotação (aeração), porcentagem de sólidos na polpa de alimentação, tempo de permanência da polpa na célula de flotação, suspensão dos sólidos, massa das partículas, além dos aspectos hidrodinâmicos.

Quando uma colisão ocorre entre uma bolha e uma partícula, essas duas entidades entram em contato. A partícula começa, então, a deslizar sobre a superfície da bolha e reside nela durante um tempo finito. A magnitude deste período de deslizamento é determinada pela velocidade com que o líquido arrasta o sólido ao longo da superfície da bolha (Yoon et al., 1989). Durante este tempo, para que ocorra a adesão partícula-bolha, os seguintes eventos devem ocorrer (Crawford et al., 1988; Nguyen, 1977; Dobby, 1987; Nguyen, 1998; Nguyen et al., 2001): afinamento do filme líquido de interseção partícula-bolha até a espessura crítica, na qual o filme rompe, ruptura do filme líquido e formação de um núcleo de contato das três fases (sólido, líquido, gás) e expansão da linha de contato das três fases e formação de um perímetro de molhamento estável.

Há muitas circunstâncias dinâmicas sob as quais uma partícula pode tornar-se destacada. Schulze (1982) argumentou

que quando o contato das três fases é formado, a partícula só pode ser separada por algum fator externo, por exemplo, a energia do campo turbulento. Um agregado partícula-bolha que entra em um redemoinho turbulento rodará com uma frequência apropriada ao tamanho do mesmo e, se a energia cinética da partícula excede o trabalho de adesão, a partícula destacará. (Schulze, 1977).

A presença de camadas hidrofílicas na superfície de um mineral diminui a eficiência da adesão entre as bolhas de ar e as partículas minerais.

A hidrofobicidade de uma partícula é fundamental na determinação da ocorrência ou não da flotação. Se as partículas têm uma hidrofobicidade relativamente baixa, provavelmente não haverá bons resultados na flotação. O ângulo de contato entre as fases sólido-líquido-vapor é uma boa medida da hidrofobicidade.

Alguns minerais apresentam uma superfície quimicamente heterogênea. A galena, por exemplo, possui partes hidrofóbicas e hidrofílicas. A equação de Cassie abaixo (Equação 3) é uma expressão que descreve o ângulo de contato nas superfícies quimicamente heterogêneas.

$$\text{Equação 3: } \cos \theta_c = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2$$

Onde,  $\theta_c$  representa o ângulo de contato da superfície quimicamente heterogênea,  $\theta_1$  o ângulo de contato da primeira espécie química presente na superfície da partícula,  $\theta_2$  o ângulo de contato da segunda espécie química presente na superfície da partícula,  $f_1$  a fração de área correspondente a primeira espécie química presente na superfície da partícula e  $f_2$  a fração de área

correspondente a segunda espécie química presente na superfície da partícula.

## *Capítulo 5*

### *Controle do Revestimento da Superfície Mineral*

Como descrito no Capítulo 2 da primeira parte, as possíveis origens de espécies hidrofílicas de óxidos e hidróxidos de ferro na superfície de algumas partículas minerais são durante a moagem dos minerais. Logo, controlando as interações galvânicas existentes durante o processo de moagem dos minerais, é possível prevenir que haja uma deposição hidrofílica sobre a superfície do mineral.

As recuperações mássicas dos minerais são maiores quando se utiliza uma máquina de moagem feita de aço inoxidável ou ainda quando se adiciona carbonato de sódio às ligas de aço comum de modo que haja passivação. O aço inoxidável é uma liga de ferro e cromo, podendo conter também níquel, molibdênio e outros elementos, e que apresenta propriedades físico-químicas superiores aos aços comuns, como por exemplo, a alta resistência à oxidação atmosférica. O cromo presente na liga sofre oxidação em contato com o oxigênio atmosférico, formando uma película muito fina e estável de óxido de cromo. Esta película é denominada camada passiva e tem como função proteger a superfície do aço contra processos corrosivos.

A ausência de oxigênio e pH elevado contribuem para evitar a ocorrência das reações galvânicas durante a moagem. Verifica-se também que a presença de certas espécies químicas nas máquinas de moagem conduzem a baixas recuperações mássicas

dos minerais. Logo, deve-se ter a certeza de que o meio em que o mineral é introduzido não esteja contaminado.

Se a tentativa de prevenção falhar, uma vez que as camadas hidrofílicas estejam presentes na superfície mineral, é necessário removê-las para que a flotação não seja comprometida. A estratégia para a remoção das camadas hidrofílicas na superfície mineral consiste em vencer as forças de atração entre as partículas envolvidas. Deste modo, deve-se aumentar a barreira de energia potencial que previne a agregação de partículas.

A alteração das interações eletrostáticas, a indução da formação de barreiras estéricas, o condicionamento das partículas minerais antes do processo da flotação e a adição de alguns reagentes, são métodos que podem ser aplicados com a finalidade de remover camadas hidrofílicas depositadas na superfície mineral.

Com relação as interações eletrostáticas, manipulando a carga elétrica das partículas minerais e dos contaminantes, de modo a adquirirem o mesmo sinal, é possível remover revestimentos na superfície de tais partículas. A manipulação pode ser realizada através de mudanças no pH do meio ou através da adsorção de espécies carregadas.

A adsorção de polímeros na superfície das partículas minerais pode fornecer uma barreira física, evitando assim a deposição de contaminantes e a formação de uma camada na superfície mineral. Para que o polímero seja o mais eficiente possível, ele deve ter afinidade pela superfície das partículas minerais e deve promover segmentos de cadeias que gerem certa distância e previnam que haja a deposição de contaminantes na superfície mineral.

O efeito mais importante quando um polímero é adsorvido na superfície de partículas minerais é que este limita a atração entre as partículas minerais e os contaminantes mantendo uma distância na qual as forças de van der Waals são fracas.

Antes de iniciar a flotação muitos minerais são submetidos a tratamentos em condições extremas por certo período de tempo. Tal fenômeno é denominado alta intensidade de condicionamento e consiste na limpeza da superfície mineral, de modo a aumentar as recuperações mássicas de muitos minerais.

E por último, a adição de reagentes, como coletores, podem melhorar significativamente os resultados da flotação. Como já citado anteriormente, os coletores são surfactantes que se adsorvem seletivamente na interface sólido-líquido, tornando as partículas minerais hidrofóbicas, o que aumenta as recuperações mássicas dos minerais.

## *Capítulo 6*

### *Minerais Analisados*

#### *6.1. Calcopirita*

O cobre ocorre na crosta terrestre predominantemente como sulfetos. Entre os minerais sulfetados de cobre, a calcopirita é o mais abundante.

A formação da calcopirita costuma ocorrer em ambientes filonianos hidrotermais de alta temperatura, associada a pirita, pirrotita, esfalerita, galena, quartzo, calcita, dolomita e siderita. Também ocorre como constituinte original das rochas ígneas, em diques pegmatíticos, nos depósitos metamórficos de contato e disseminada nas rochas xistosas. Pode ser encontrada também em rochas de metamorfismo de contato e em placers derivados da meteorização e erosão destas. Em rochas orgânicas, parcialmente fossilizadas, a calcopirita pode aparecer sob a forma de fragmentos orgânicos, cristalizando na madeira e em partes duras de alguns organismos.

As características principais da calcopirita são:

- ✓ Cristalografia Tetragonal
- ✓ O valor de dureza entre 3,5 e 4 na escala de Mohs
- ✓ O peso específico varia entre 4,1 e 4,3 kg/m<sup>3</sup>
- ✓ Brilho metálico
- ✓ Cor amarelo-latão ou amarelo-ouro (ver Figura 4)

- ✓ Estequiometria:  $\text{CuFeS}_2$  (ver Figura 5)
- ✓ Composição aproximada em 34,6% Cu, 30,4% Fe e 35% S



Figura 4: Calcopirita

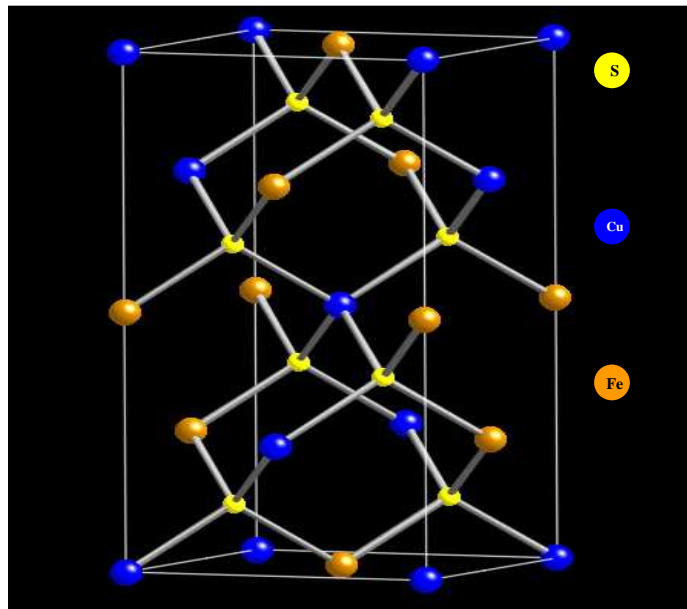


Figura 5: Estrutura da calcopirita

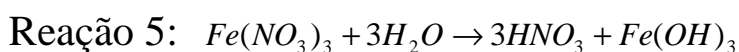
Neste trabalho foi estudado um método que pudesse aumentar a recuperação mássica do mineral isolado, calcopirita, em ambientes de contaminação com nitrato de ferro III.

As amostras de calcopirita utilizadas nos experimentos foram adquiridas na *University of South Australia*, universidade localizada em Adelaide, na região sul da Austrália.

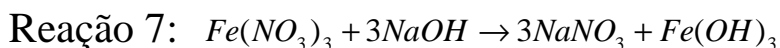
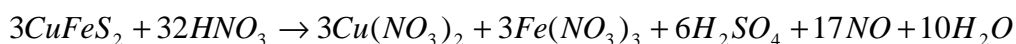
A granulometria da calcopirita usada nas células de flotação é um valor entre 38 e 75 micrometros.

Nas células de flotação, a presença de nitrato de ferro III em água gera ácido nítrico e hidróxido de ferro III (Reação 5). O ácido nítrico gerado reage com a calcopirita e produz nitrato de ferro III (Reação 6) que é novamente utilizado na Reação 5. O hidróxido de ferro III também gerado na Reação 5 contribui para a formação de uma camada hidrofílica na superfície da calcopirita, conduzindo assim as baixas recuperações mássicas do mineral.

Hidróxido de sódio é adicionado continuamente nas células de flotação para manter o pH constante em 9,3 e então mais hidróxido de ferro III é gerado (Reação 7) e menores são as recuperações mássicas do mineral.



Reação 6:



## 6.2. *Molibdenita*

A molibdenita é um importante mineral de molibdênio, é gerada por processos magmáticos, metamórficos e hidrotermais e geralmente ocorre associada a cassiterita, scheelita, wolframita e fluorita.

As características principais da molibdenita são:

- ✓ Cristalografia Hexagonal
- ✓ O valor de dureza entre 1 e 1,5 na escala de Mohs
- ✓ O peso específico varia entre 4,62 e 4,73 kg/m<sup>3</sup>
- ✓ Brilho metálico
- ✓ Cor cinza chumbo (ver Figura 6)
- ✓ Estequiometria: MoS<sub>2</sub> (ver Figura 7)
- ✓ Composição aproximada em 59,9% Mo e 40,1% S



Figura 6: Molibdenita

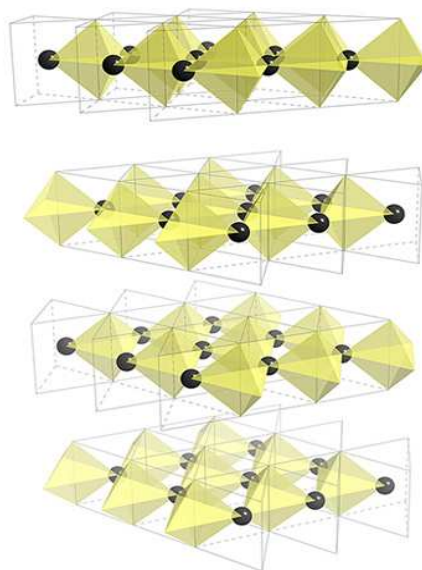


Figura 7: Estrutura da molibdenita

Assim como no caso da calcopirita, neste trabalho também foi estudado um método que pudesse aumentar a recuperação mássica do mineral isolado, molibdenita, em ambientes de contaminação com nitrato de ferro III.

As amostras de molibdenita utilizadas nos experimentos também foram adquiridas na *University of South Australia*.

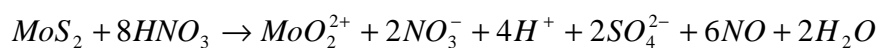
Resultados de estudos anteriores (AMIRA P260E report, June 2009) mostraram que as recuperações mássicas da molibdenita são menores quando as partículas deste mineral são grossas. Sendo assim, no presente estudo foram conduzidos experimentos de flotação utilizando amostras de molibdenita de granulometria igual ou maior que 150 micrometros. Desta maneira, era possível de perceber facilmente se as recuperações mássicas melhoravam ou não seguindo alguns métodos.

Assim como no modelo da calcopirita, nas células de flotação, a presença de nitrato de ferro III em água gera ácido

nítrico e hidróxido de ferro III (Reação 5). O ácido nítrico gerado reage com a molibdenita e produz íons nitrato (Reação 8). O hidróxido de ferro III também gerado na Reação 5 contribui para a formação de uma camada hidrofílica na superfície da molibdenita, conduzindo assim as baixas recuperações mássicas.

Neste caso, hidróxido de sódio também é adicionado continuamente nas células de flotação para manter o pH constante em 9,3 e então mais hidróxido de ferro III é gerado (Reação 7) e menores são as recuperações mássicas do mineral.

Reação 8:



## *Capítulo 7*

### *Reagentes Utilizados Durante a Flotação*

#### *7.1. Coletores*

Como já discutido anteriormente, os coletores removem hidróxidos de ferro da superfície de alguns minerais, aumentam a hidrofobicidade destas partículas e conseqüentemente aumentam as recuperações mássicas dos minerais.

Xantato Isopropílico de Sódio, Óleo Diesel e Ditiofosfato Isobutílico-Diisobutílico de Sódio são coletores que foram utilizados nos experimentos de flotação.

#### ➤ *Xantato Isopropílico de Sódio (SIPX):*

Xantatos são substâncias químicas solúveis em água e utilizadas principalmente na indústria de mineração. Xantatos podem ser obtidos através da reação entre um álcool que contém um carbono ligado à enxofre e um alcalóide como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio.

Quatro tipos principais de xantatos (Etílico, Butílico, Propílico e Amílico) são produzidos em várias combinações com o sódio e o potássio, que são estabilizadores na fórmula química.

Os xantatos são inseridos nas células de flotação na forma líquida ou sólida.

Uma vez que cada mineral é único, não existe um procedimento padrão para a escolha do xantato a ser utilizado.

Logo, a escolha do xantato deve ser baseada em dados experimentais obtidos diretamente ou indiretamente através da literatura.

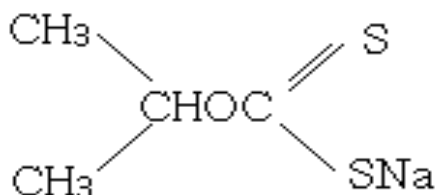


Figura 8: Fórmula estrutural do SIPX

### ➤ *Óleo Diesel:*

O óleo diesel é um derivado do petróleo que além de ser utilizado como combustível, é utilizado como coletor em células de flotação. O óleo diesel é formado majoritariamente por hidrocarbonetos e contém pequenas quantidades de oxigênio, nitrogênio e enxofre. Apresenta-se na forma de um líquido amarelado viscoso, límpido, pouco volátil, de cheiro forte e marcante e com nível de toxicidade mediano.

Durante a flotação, devido ao seu caráter apolar hidrofóbico, aumenta consideravelmente a hidrofobicidade do sistema e por consequência as recuperações mássicas dos minerais.

### ➤ *Ditiofosfato Isobutílico-Diisobutílico de Sódio (DTP):*

O Ditiofosfato Isobutílico-Diisobutílico de Sódio apresenta-se como uma solução aquosa amarelada, estável quimicamente e sem odor pungente. O DTP é um coletor seletivo capaz de

melhorar a recuperação de metais preciosos em circuitos alcalinos.



Figura 9: Fórmula estrutural do DTP

## 7.2. Agentes espumantes

Agentes espumantes são surfactantes presentes em pequenas quantidades nas células de flotação e que facilitam a formação de espuma e inibem a coalescência das bolhas presentes. Tais agentes tornam a flotação cineticamente mais favorável.

Metil Isobutil Carbinol é o único agente espumante que foi utilizado nos experimentos de flotação.

### ➤ *Metil Isobutil Carbinol (MIBC):*

O Metil Isobutil Carbinol apresenta-se como um líquido transparente, com odor característico, possui propriedades químicas estáveis, alto teor de ingredientes ativos e é miscível com a maioria dos solventes orgânicos comuns. Oferece alta seletividade e atividade no processo da flotação.

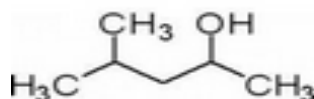


Figura 10: Fórmula estrutural do MIBC

### 7.3. Concentração dos Reagentes

A tabela a seguir contém quais os reagentes que foram usados na flotação da calcopirita e da molibdenita e as suas respectivas concentrações.

<i>Reagentes</i>	<i>Flotação da Calcopirita</i>	<i>Flotação da Molibdenita</i>
<i>SIPX</i>	2 $\mu$ l	Não utilizado
<i>Óleo Diesel</i>	Não utilizado	2,2 $\mu$ l
<i>DTP</i>	Não utilizado	2 $\mu$ l
<i>MIBC</i>	4 $\mu$ l	7,5 $\mu$ l

Tabela 1: Concentração de reagentes usados na flotação da calcopirita e da molibdenita

## Capítulo 8

### Máquinas de Flotação

#### 8.1. Componentes e Princípios de Funcionamento

Os principais componentes das máquinas de flotação são: suporte de rolamento, camisa, base de sustentação, correia em “V”, motor elétrico, rolamentos, eixo, tubo vertical, capuz do estator e estator. A posição de tais componentes é mostrada na figura a seguir.

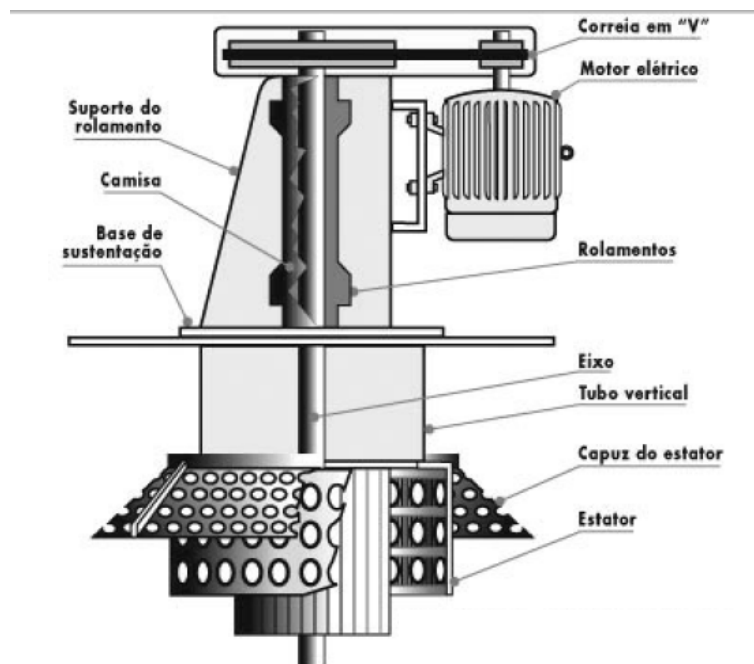


Figura 11: Componentes de uma máquina de flotação

Um resumo do funcionamento é apresentado na Figura 12. A polpa é agitada pelo rotor e mantida em suspensão. Além desta função, o rotor cria uma pressão negativa capaz de aspirar o ar necessário para a flotação. O estator quebra as bolhas de ar geradas em inúmeras bolhas pequenas. O capuz do estator divide a célula de flotação em duas zonas: uma zona turbulenta que propicia alta probabilidade de colisão entre a partícula mineral e a bolha e uma zona quiescente visando à manutenção da adesão entre a partícula mineral e a bolha.

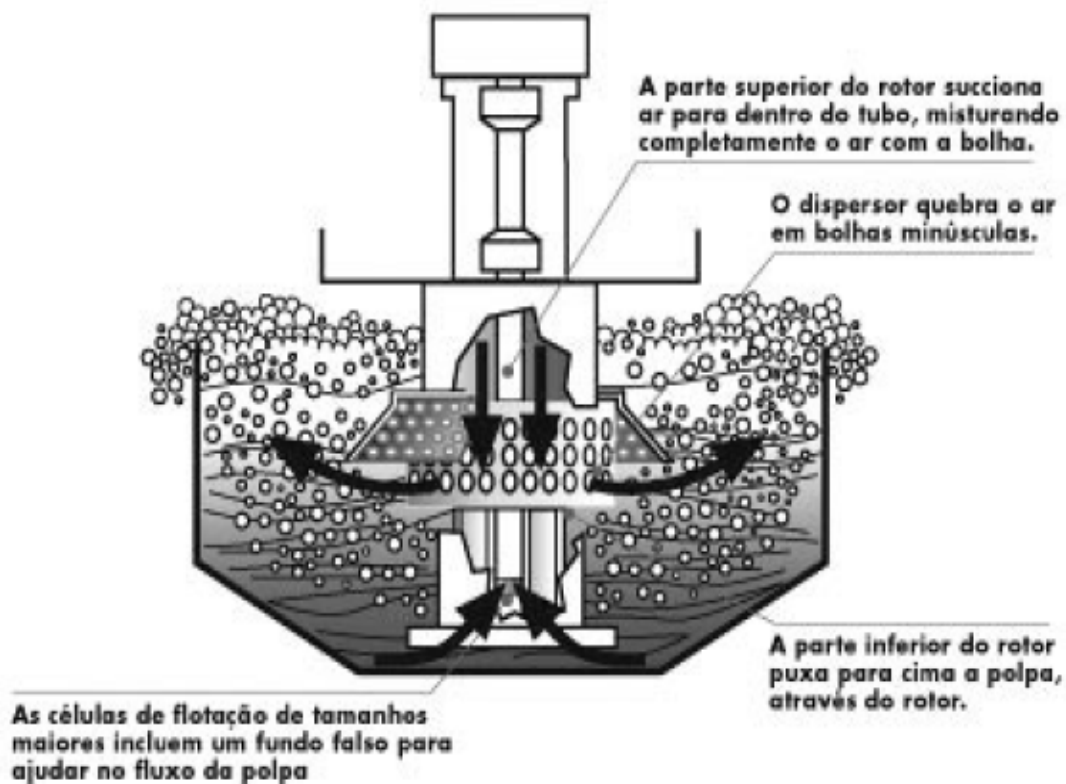


Figura 12: Resumo do funcionamento de uma máquina de flotação

## 8.2. Condições Utilizadas nos Experimentos

Em ambos experimentos de flotação da calcopirita e da molibdenita, a velocidade do rotor foi mantida constante à uma taxa de 2.200 rotações por minuto (rpm), o fluxo de ar também foi mantido constante à uma taxa de 1 litro por minuto e a célula de flotação utilizada era de 300 ml.

A figura a seguir mostra a máquina de flotação utilizada nos experimentos.



Figura 13: Máquina de flotação utilizada nos experimentos

### *8.3. Aparelhagem Anexa*

Para manter o valor do pH constante em 9,3 foi usado um pHmetro constituído basicamente por um eletrodo e um circuito potenciômetro. O aparelho era calibrado com soluções tampões com valor de pH igual a 7 e igual a 4. Uma vez calibrado, o aparelho estava pronto para uso. A leitura do aparelho é feita em função da leitura da tensão (usualmente em milivolts) que o eletrodo gera quando submerso na amostra. A intensidade da tensão medida é convertida para uma escala de pH. O aparelho faz essa conversão e ao final tem-se uma escala de pH usual de 0 a 14.

Assim como o pH, o Eh foi medido durante os experimentos de flotação através de um medidor de Eh. O potencial Eh é um parâmetro importante a ser considerado, pois pode relatar a natureza das espécies presentes na superfície. O processamento mineral envolvendo sulfetos é, geralmente, dominado por reações de oxidação, redução e de adsorção. O controle e a manipulação do potencial Eh possibilitam a otimização dos processos de flotação com maiores seletividades.

Tanto o eletrodo do pHmetro quanto o eletrodo do medidor de Eh eram mantidos em soluções concentradas de cloreto de potássio com a finalidade de prevenir a danificação dos mesmos.

## Capítulo 9

### *Método Experimental*

Como discutido previamente no Capítulo 5, a adsorção de polímeros na superfície das partículas minerais pode fornecer uma barreira física, evitando assim a deposição de contaminantes e a formação de uma camada na superfície mineral. Estudos sobre as recuperações mássicas dos minerais galena e esfalerita demonstraram que o uso do Polímero Poliacrílico Ácido (PAA, Figura 14), nas células de flotação, aumenta significativamente as recuperações mássicas. Logo, o método experimental testado neste estudo, consiste em utilizar o PAA em diferentes concentrações nas células de flotação contaminadas com nitrato de ferro III.

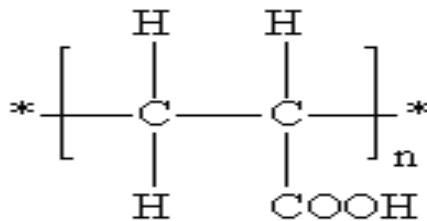


Figura 14: Fórmula estrutural do PAA

Segue um esquema simplificado contendo as três etapas principais do método experimental que foi realizado tanto para a

calcopirita quanto para a molibdenita e que será detalhado nos próximos itens.



Figura 15: Esquema simplificado do método experimental

## 9.1. Experimentos com a Calcopirita

### ➤ *Moagem da Calcopirita:*

Como já citado anteriormente, as amostras de calcopirita utilizadas nos experimentos foram adquiridas na *University of South Australia*. Tais amostras continham partículas minerais com granulometria acima de 75 micrometros.

Um cadinho de cerâmica foi utilizado para triturar as amostras. O cadinho de cerâmica evita que camadas hidrofílicas sejam formadas na superfície do mineral durante a moagem.

Logo após a moagem, as amostras foram peneiradas e apenas as partículas minerais de granulometria entre 38 e 75 micrometros foram selecionadas.

Aproximadamente 16g de amostra eram colocados inicialmente no cadinho de cerâmica para a moagem e geravam 5g de partículas minerais com granulometria entre 38 e 75

micrometros que posteriormente eram inseridos nas células de flotação.

### ➤ *Condicionamento da Calcopirita:*

Os 5g de partículas minerais com granulometria entre 38 e 75 micrometros eram transferidos para uma célula de flotação de capacidade 300 ml.

No primeiro experimento conduzido, que consistia em obter a recuperação mássica máxima da calcopirita, a célula de flotação continha apenas cloreto de sódio ( $10^{-2}$  M) e *Milli Q Water* (água praticamente isenta de impurezas). Nos experimentos seguintes, nitrato de ferro III era adicionado ao sistema.

Em todos os experimentos, ligava-se a máquina de flotação e então o pH era ajustado para o valor de 9,3 utilizando-se a base hidróxido de sódio. O coletor SIPX era adicionado ao sistema e o tempo de condicionamento era de 2 minutos. Logo em seguida, o agente espumante MIBC era adicionado e o tempo de condicionamento era de 1 minuto. Finalmente, ajustava-se a taxa de fluxo de ar para o valor de 1 litro por minuto de modo a iniciar a flotação.

Nos experimentos que envolvia a adição do PAA, antes da introdução do coletor e do agente espumante no sistema, o PAA era introduzido nas células de flotação e o tempo de condicionamento era de 2 minutos.

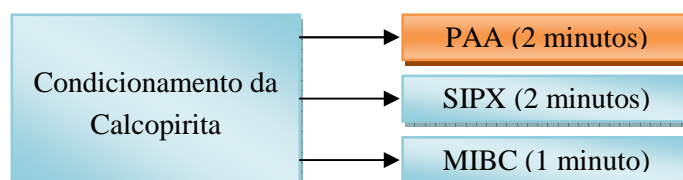


Figura 16: Condicionamento da calcopirita

### ➤ *Flotação da Calcopirita:*

Quatro concentrados eram coletados durante a flotação. O primeiro concentrado era obtido após 1 minuto do início da flotação, o segundo após 3 minutos do início, o terceiro após 5 minutos do início e o último após 8 minutos do início da flotação.

Os concentrados e o restante não coletado durante a flotação eram colocados em estufas durante 2 horas para secarem.

Depois de 2 horas, as amostras secas eram pesadas e posteriormente, através de cálculos, obtinha-se a recuperação mássica do mineral.

## 9.2. *Experimentos com a Molibdenita*

### ➤ *Moagem da Molibdenita:*

As amostras de molibdenita utilizadas nos experimentos também foram adquiridas na *University of South Australia* e continham partículas minerais com granulometria acima de 150 micrometros. De acordo com o Item 6.2. , esta granulometria é ideal para estudar variações nas recuperações mássicas da molibdenita.

Logo, diferentemente da calcopirita, as amostras de molibdenita não passavam pelo processo de moagem.

### ➤ *Condicionamento da Molibdenita:*

Aproximadamente 1g de partícula mineral com granulometria acima de 150 micrometros era transferido para as células de flotação de capacidade 300 ml.

Assim como no método experimental da calcopirita, no primeiro experimento conduzido, que consistia em obter a recuperação mássica máxima da molibdenita, a célula de flotação continha apenas cloreto de sódio ( $10^{-2}$  M) e *Milli Q Water* (água praticamente isenta de impurezas). Nos experimentos seguintes, nitrato de ferro III era adicionado ao sistema.

Em todos os experimentos, ligava-se a máquina de flotação e então o pH era ajustado para o valor de 9,3 utilizando-se a base hidróxido de sódio. Os coletores Óleo Diesel e DTP eram adicionados ao sistema e o tempo de condicionamento era de 2 minutos. Logo em seguida, o agente espumante MIBC era adicionado e o tempo de condicionamento era de 1 minuto. Finalmente, ajustava-se a taxa de fluxo de ar para o valor de 1 litro por minuto de modo a iniciar a flotação.

Nos experimentos que envolvia a adição do PAA, antes da introdução dos coletores e do agente espumante no sistema, o PAA era introduzido nas células de flotação e o tempo de condicionamento era de 2 minutos.

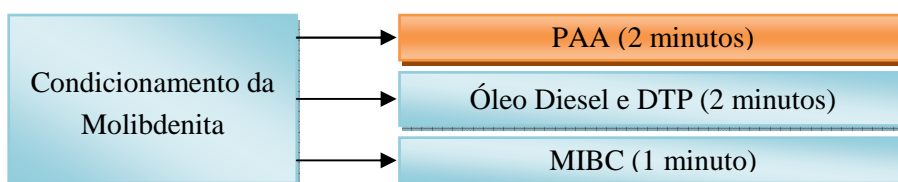


Figura 17: Condicionamento da molibdenita

➤ *Flotação da Molibdenita:*

Assim como na flotação da calcopirita, quatro concentrados eram coletados após 1, 3, 5 e 8 minutos do início da flotação da molibdenita.

Os concentrados e o restante não coletado durante a flotação eram colocados em estufas durante 2 horas para secarem.

Depois de 2 horas, as amostras secas eram pesadas e posteriormente, através de cálculos, obtinha-se a recuperação mássica do mineral.

# Capítulo 10

## Resultados

### 10.1. Resultados dos Experimentos com a Calcopirita

#### ➤ Experimento Número 1:

O primeiro experimento conduzido consistia em obter a recuperação mássica máxima da calcopirita. O experimento foi repetido por 4 vezes para garantir uma confiabilidade no resultado obtido.

A célula de flotação continha apenas cloreto de sódio ( $10^{-2}$  M) e *Milli Q Water*.

A partir do gráfico abaixo é possível concluir que a recuperação mássica máxima média da calcopirita é de aproximadamente 87,19%.

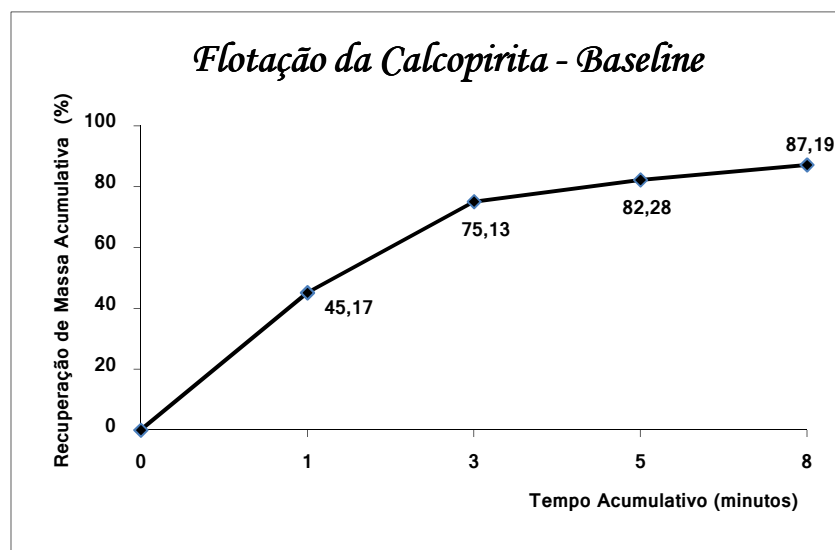


Gráfico 1: Recuperação mássica máxima média da calcopirita

➤ *Experimentos Números 2 e 3:*

Os experimentos número 2 e número 3 conduzidos consistiam em obter as recuperações mássicas mínimas da calcopirita. Os experimentos foram repetidos para garantir uma confiabilidade no resultado obtido.

A célula de flotação continha cloreto de sódio ( $10^{-2}$  M), *Milli Q Water* e nitrato de ferro III nas concentrações de  $2 \cdot 10^{-5}$  M no experimento número 2 e de  $10^{-4}$  M no experimento número 3.

Os gráficos abaixo mostram que devido à presença do nitrato de ferro III, a recuperação mássica diminui para um valor médio de aproximadamente 49,62% no experimento número 2 e para um valor médio de aproximadamente 33,75% no experimento número 3.

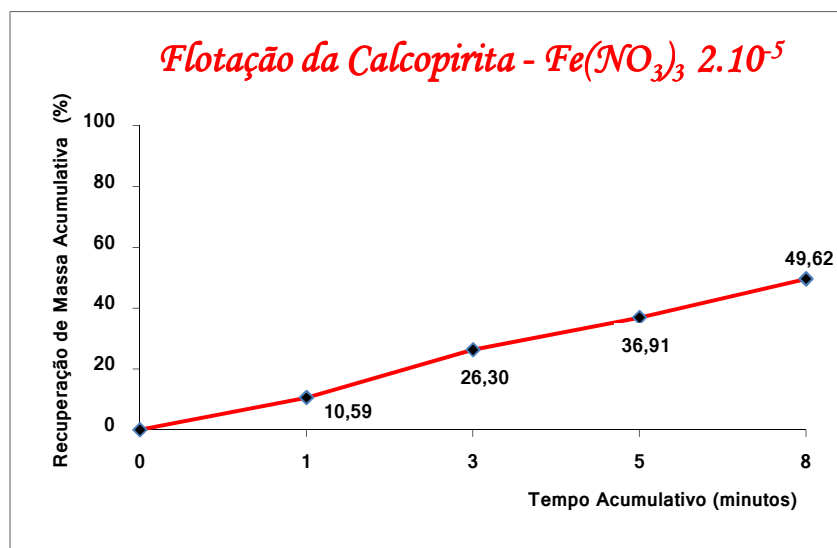


Gráfico 2: Recuperação mássica média da calcopirita na presença de  $2 \cdot 10^{-5}$  M de nitrato de ferro III

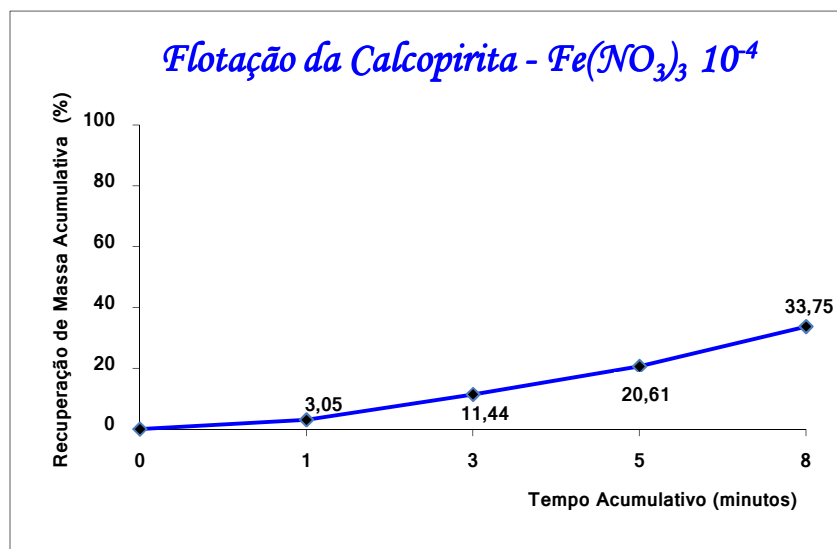


Gráfico 3: Recuperação mássica média da calcopirita na presença de  $10^{-4}$ M de nitrato de ferro III

#### ➤ Experimentos Números 4 e 5:

A literatura informa que em experimentos de flotação, o valor de 100g até 600g de polímero para cada tonelada de mineral é eficaz.

Os experimentos número 4 e número 5 conduzidos consistiam em aumentar as recuperações mássicas da calcopirita usando 200 gramas de polímero PAA para cada tonelada do mineral. Os experimentos também foram repetidos para garantir uma confiabilidade no resultado obtido.

A célula de flotação continha cloreto de sódio ( $10^{-2}$  M), *Milli Q Water*, nitrato de ferro III nas concentrações de  $2 \cdot 10^{-5}$  M no experimento número 4 e de  $10^{-4}$  M no experimento número 5 e 200 gramas de polímero PAA para cada tonelada do mineral em ambos experimentos.

Os gráficos abaixo mostram que devido à presença do PAA, a recuperação mássica aumenta para um valor médio de aproximadamente 84,62% no experimento número 4 e para um valor médio de aproximadamente 50,46% no experimento número 5.

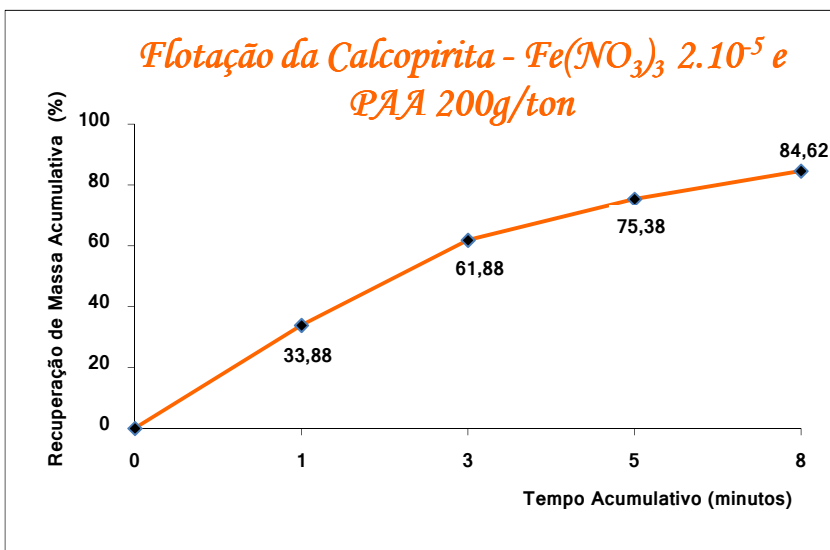


Gráfico 4: Recuperação mássica média da calcopirita na presença de  $2 \cdot 10^{-5}$ M de nitrato de ferro III e de 200g/ton de PAA

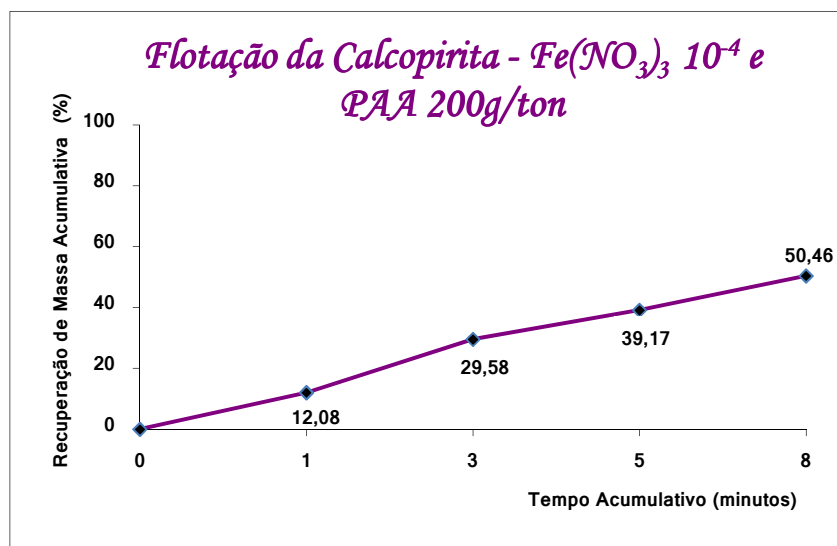


Gráfico 5: Recuperação mássica média da calcopirita na presença de  $10^{-4}$ M de nitrato de ferro III e de 200g/ton de PAA

<i>Nº exp.</i>	<i>Milli Q Water</i>	<i>NaCl</i>	<i>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i>	<i>PAA</i>	<i>Recuperação mássica</i>
1	300 ml	10 <sup>-2</sup> M	0	0	87,19%
2	300 ml	10 <sup>-2</sup> M	2.10 <sup>-5</sup> M	0	49,62%
3	300 ml	10 <sup>-2</sup> M	10 <sup>-4</sup> M	0	33,75%
4	300 ml	10 <sup>-2</sup> M	2.10 <sup>-5</sup> M	200g/ton	84,62%
5	300 ml	10 <sup>-2</sup> M	10 <sup>-4</sup> M	200g/ton	50,46%

Tabela 2: Principais experimentos realizados com a calcopirita

## 10.2. Resultados dos Experimentos com a Molibdenita

### ➤ Experimento Número 6:

O primeiro experimento conduzido com a molibdenita consistia em obter a recuperação mássica máxima do mineral. O experimento foi repetido por 4 vezes para garantir uma confiabilidade no resultado obtido.

A célula de flotação continha apenas cloreto de sódio ( $10^{-2}$  M) e *Milli Q Water*.

A partir do gráfico abaixo é possível concluir que a recuperação mássica máxima média da molibdenita é de aproximadamente 86,61%.

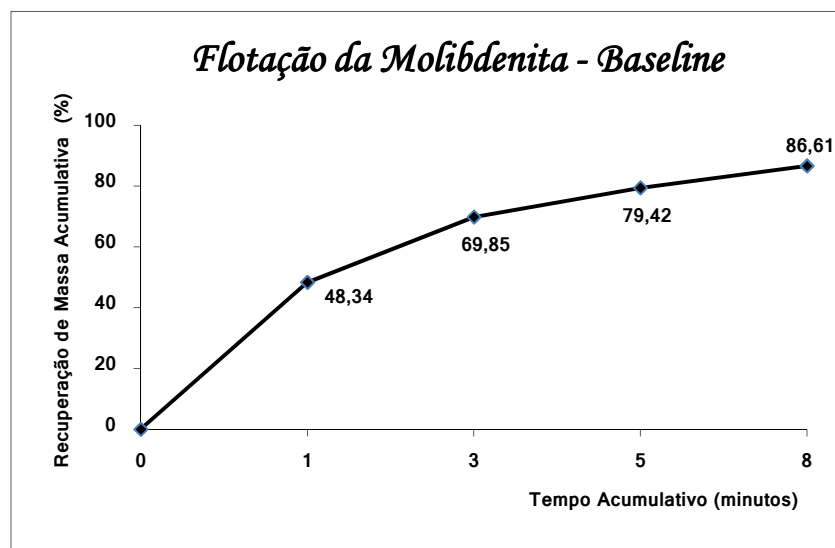


Gráfico 6: Recuperação mássica máxima média da molibdenita

➤ *Experimentos Números 7, 8, 9, 10 e 11:*

Os experimentos número 7, 8, 9, 10 e número 11 conduzidos consistiam em obter as recuperações mássicas mínimas da molibdenita.

A célula de flotação continha cloreto de sódio ( $10^{-2}$  M), *Milli Q Water* e nitrato de ferro III nas concentrações de  $2 \cdot 10^{-5}$  M no experimento número 7, de  $3 \cdot 10^{-5}$  M no experimento número 8, de  $4 \cdot 10^{-5}$  M no experimento número 9, de  $5 \cdot 10^{-5}$  M no experimento número 10 e de  $10^{-4}$  M no experimento número 11.

Os gráficos a seguir mostram que devido à presença do nitrato de ferro III, a recuperação mássica diminui para um valor médio de aproximadamente 66,30% no experimento número 7, para um valor médio de aproximadamente 42,33% no experimento número 8, para um valor médio de aproximadamente 22,03% no experimento número 9, para um valor médio de aproximadamente 13,91% no experimento número 10 e para um valor médio de aproximadamente 14,03% no experimento número 11.

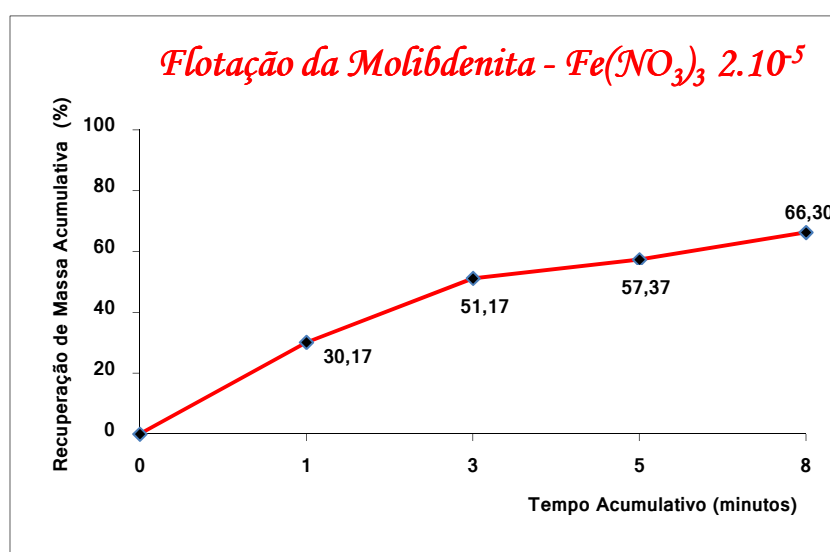


Gráfico 7: Recuperação mássica média da molibdenita na presença de  $2 \cdot 10^{-5}$  M de nitrato de ferro III

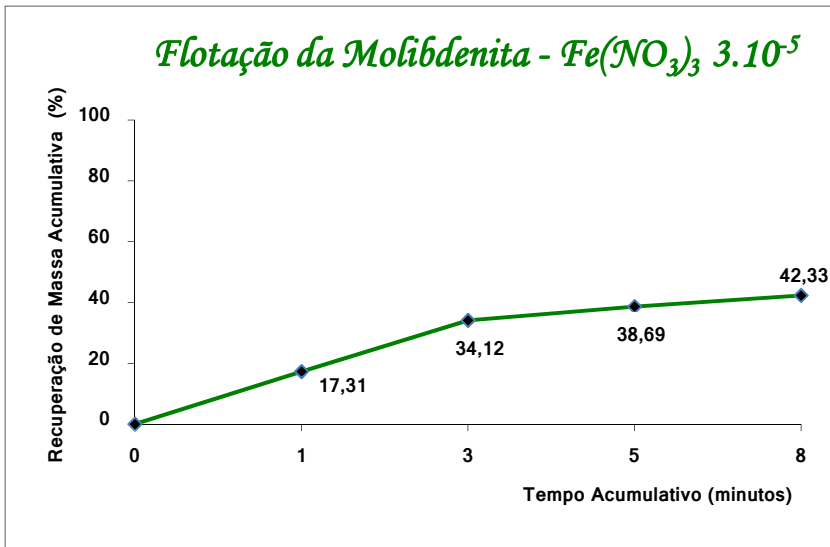


Gráfico 8: Recuperação mássica média da molibdenita na presença de  $3 \cdot 10^{-5}$  M de nitrato de ferro III

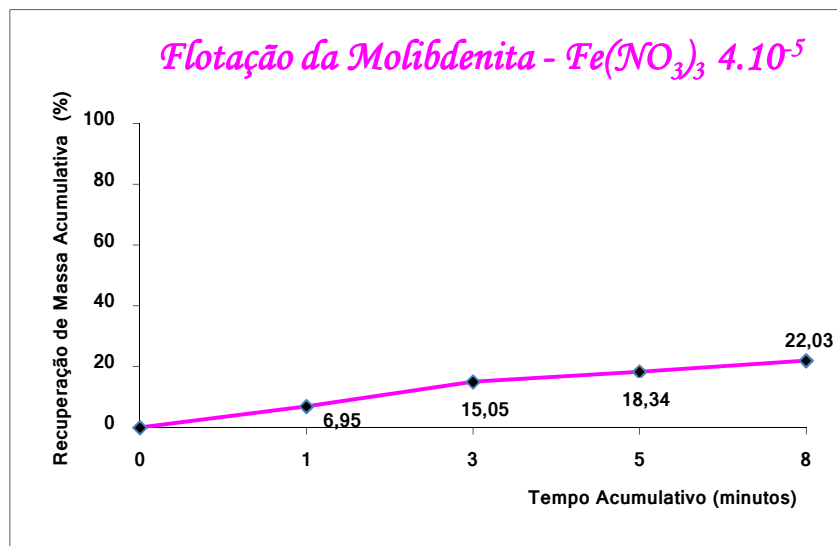


Gráfico 9: Recuperação mássica média da molibdenita na presença de  $4 \cdot 10^{-5}$  M de nitrato de ferro III

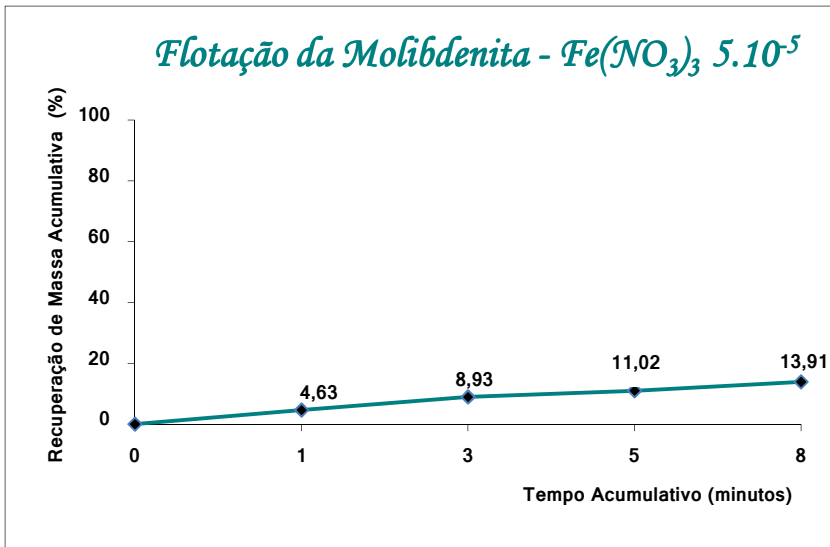


Gráfico 10: Recuperação mássica média da molibdenita na presença de  $5 \cdot 10^{-5}$  M de nitrato de ferro III

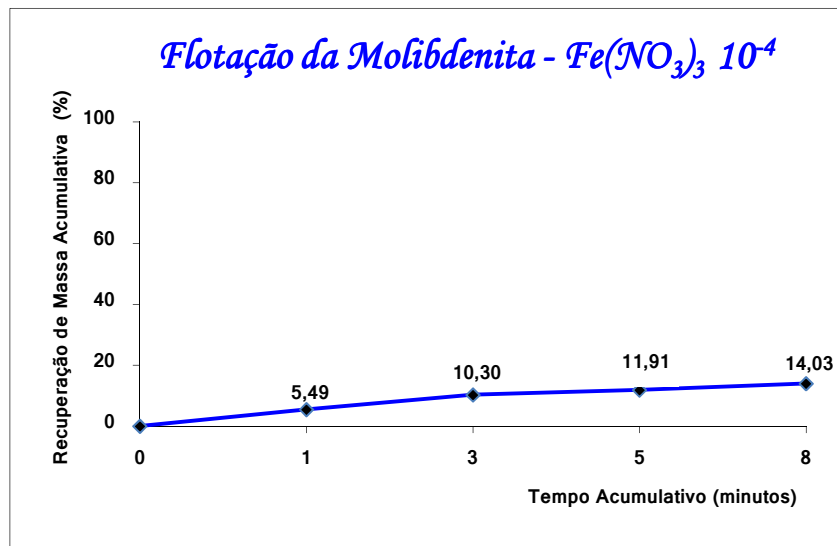


Gráfico 11: Recuperação mássica média da molibdenita na presença de  $10^{-4}$  M de nitrato de ferro III

➤ **Experimentos Números 12 e 13:**

Os experimentos número 12 e número 13 conduzidos consistiam em aumentar as recuperações mássicas da molibdenita usando 200 e 400 gramas de polímero PAA para cada tonelada do mineral, respectivamente.

A célula de flotação continha cloreto de sódio ( $10^{-2}$  M), *Milli Q Water*, nitrato de ferro III na concentração fixa de  $3 \cdot 10^{-5}$  M e 200 gramas de polímero PAA para cada tonelada do mineral no experimento 12 e 400 gramas de polímero PAA para cada tonelada do mineral no experimento 13.

Os gráficos abaixo mostram que devido à presença do PAA, a recuperação mássica aumenta para um valor médio de aproximadamente 67,88% no experimento número 12 e para um valor médio de aproximadamente 75,98% no experimento número 13.

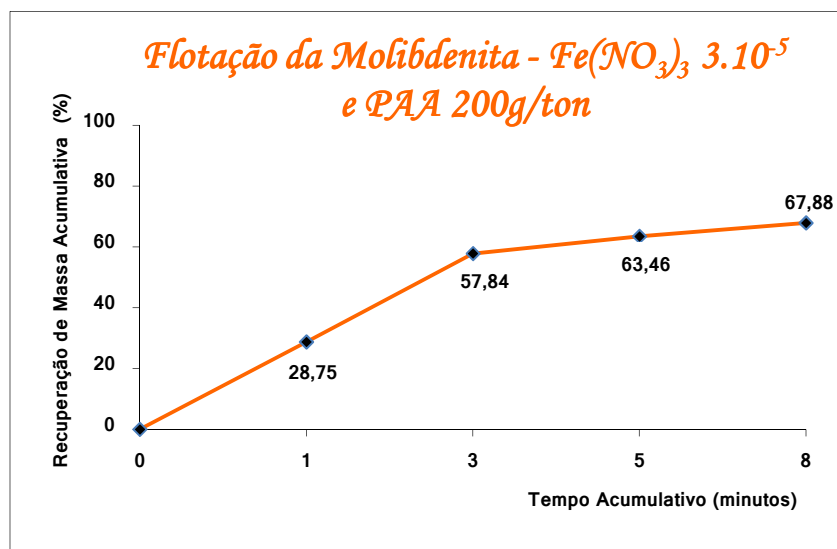


Gráfico 12: Recuperação mássica média da molibdenita na presença de  $3 \cdot 10^{-5}$  M de nitrato de ferro III e de 200g/ton de PAA

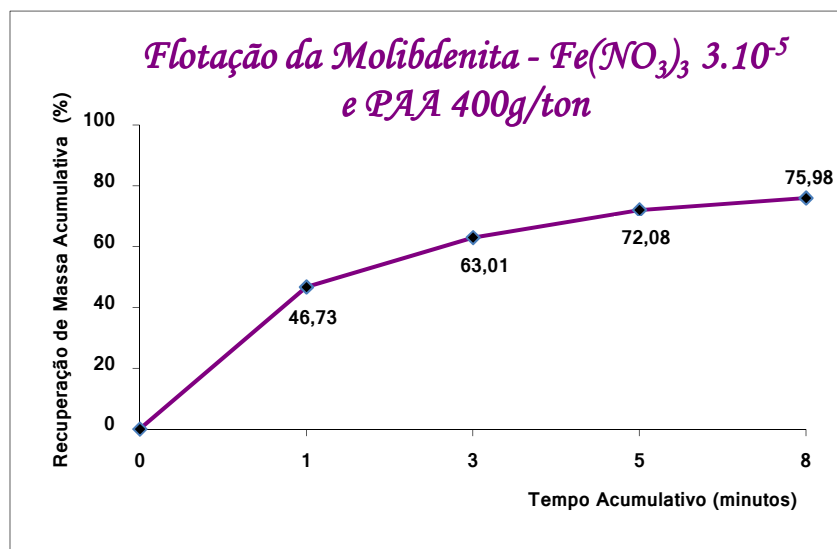


Gráfico 13: Recuperação mássica média da molibdenita na presença de  $3 \cdot 10^{-5}$  M de nitrato de ferro III e de 400g/ton de PAA

<i>Nº exp.</i>	<i>Milli Q Water</i>	<i>NaCl</i>	<i>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i>	<i>PAA</i>	<i>Recuperação mássica</i>
6	300 ml	$10^{-2}$ M	0	0	86,61%
7	300 ml	$10^{-2}$ M	$2 \cdot 10^{-5}$ M	0	66,30%
8	300 ml	$10^{-2}$ M	$3 \cdot 10^{-5}$ M	0	42,33%
9	300 ml	$10^{-2}$ M	$4 \cdot 10^{-5}$ M	0	22,03%
10	300 ml	$10^{-2}$ M	$5 \cdot 10^{-5}$ M	0	13,91%
11	300 ml	$10^{-2}$ M	$10^{-4}$ M	0	14,03%
12	300 ml	$10^{-2}$ M	$3 \cdot 10^{-5}$ M	200g/ton	67,88%
13	300 ml	$10^{-2}$ M	$3 \cdot 10^{-5}$ M	400g/ton	75,98%

Tabela 3: Principais experimentos realizados com a molibdenita

# Capítulo 11

## Discussões

### 11.1. Discussões sobre a Calcopirita

O gráfico 14 faz um comparativo entre a situação em que a recuperação mássica média de flotação da calcopirita é máxima, experimento número 1 (baseline), e mínima nos experimentos número 2 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $2 \cdot 10^{-5}$  M) e número 3 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $10^{-4}$  M).

Analisando as curvas apresentadas, nota-se que uma concentração maior de nitrato de ferro III ( $10^{-4}$  M) implica em uma menor recuperação mássica, corroborando as explicações teóricas deste trabalho e o equacionamento feito no Item 6.1.

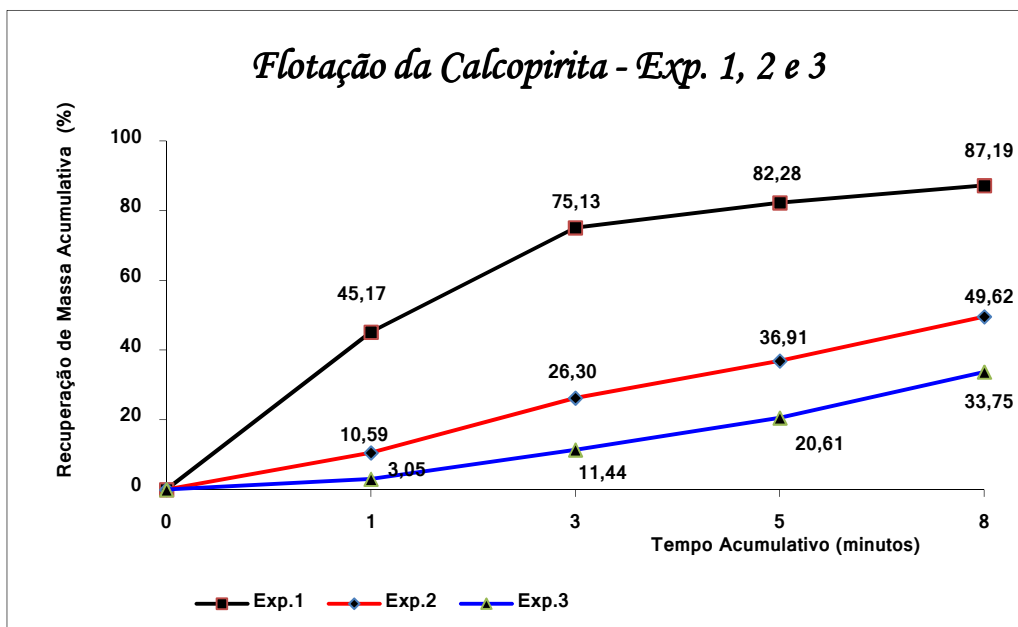


Gráfico 14: Recuperação mássica média da calcopirita nos exp. 1, 2 e 3

O gráfico 15 faz um comparativo entre a situação em que a recuperação mássica média de flotação da calcopirita é mínima, experimento número 2 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $2 \cdot 10^{-5}$  M), e aumenta na presença de PAA no experimento número 4 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $2 \cdot 10^{-5}$  M e 200 gramas de polímero PAA para cada tonelada do mineral).

Fazendo uma análise das curvas apresentadas, nota-se que a presença do PAA implica em um aumento da recuperação mássica, devido a barreira física que este polímero cria na superfície das partículas minerais.

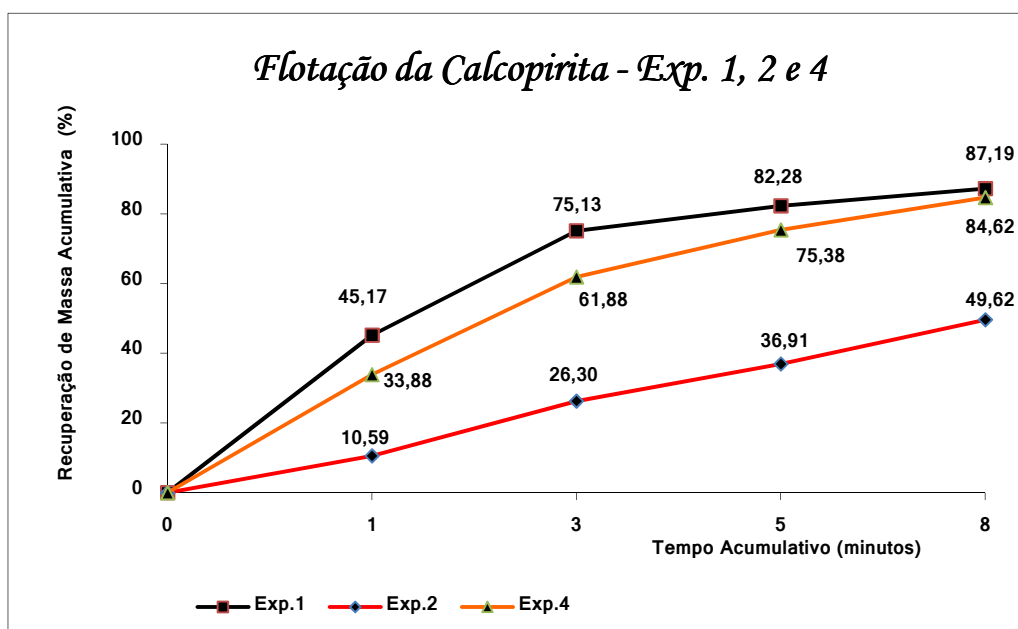


Gráfico 15: Recuperação mássica média da calcopirita nos exp. 1, 2 e 4

Assim como o gráfico 15, o gráfico 16 faz um comparativo entre a situação em que a recuperação mássica média de flotação da calcopirita é mínima, experimento número 3 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $10^{-4}$  M), e aumenta na presença de PAA no experimento número 5 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $10^{-4}$  M e 200 gramas de polímero PAA para cada tonelada do mineral).

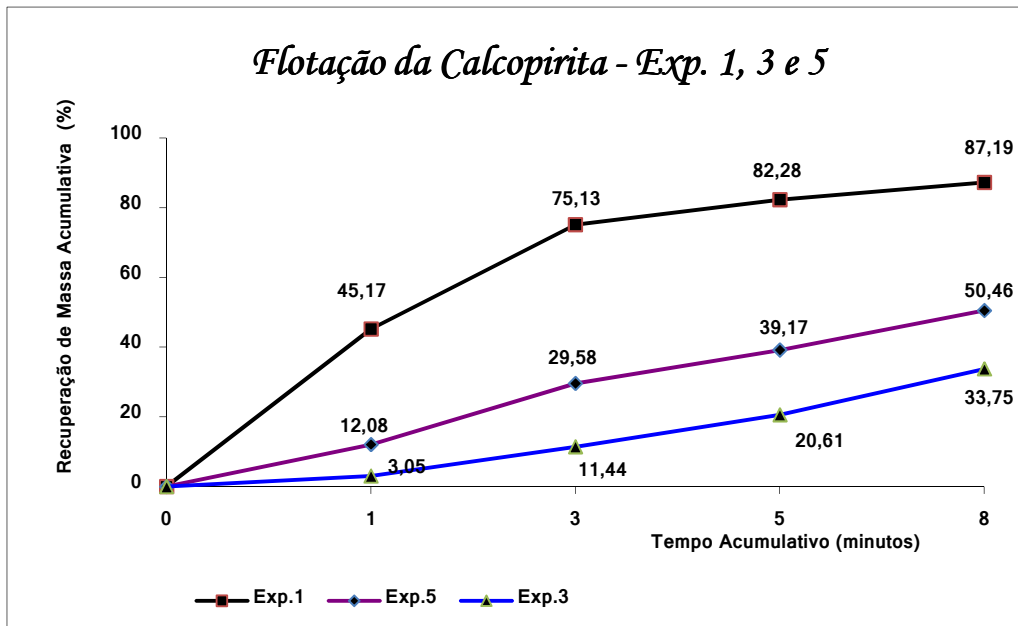


Gráfico 16: Recuperação mássica média da calcopirita nos exp. 1, 3 e 5

## *11.2. Discussões sobre a Molibdenita*

O gráfico 17 faz um comparativo entre a situação em que a recuperação mássica média de flotação da molibdenita é máxima, experimento número 6 (baseline), e mínima nos experimentos número 7 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $2 \cdot 10^{-5}$  M), número 8 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $3 \cdot 10^{-5}$  M), número 9 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $4 \cdot 10^{-5}$  M), número 10 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $5 \cdot 10^{-5}$  M) e número 11 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $10^{-4}$  M).

Analisando as curvas apresentadas, nota-se que concentrações maiores de nitrato de ferro III implicam em uma menor recuperação mássica. Os valores obtidos nos experimentos 10 e 11 são próximos, e provavelmente, devido a erros de experimentação (manuseio e leitura), os valores obtidos com o experimento 11 superam ligeiramente os valores obtidos com o experimento 10.

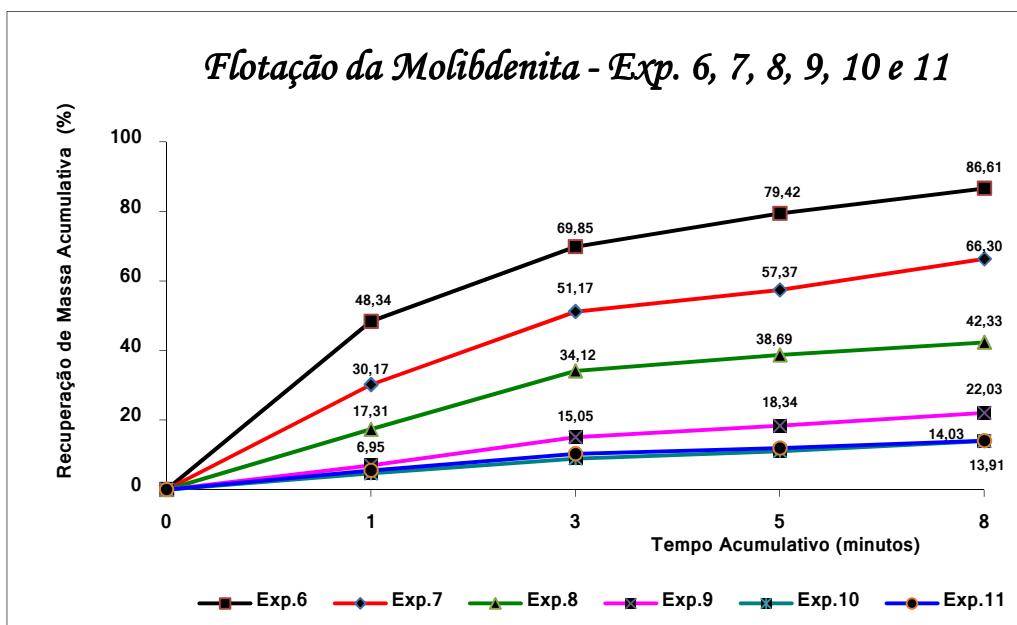


Gráfico 17: Recuperação mássica média da molibdenita nos exp. 6, 7, 8, 9, 10 e 11

O gráfico 18 faz um comparativo entre a situação em que a recuperação mássica média de flotação da molibdenita é mínima, experimento número 8 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $3 \cdot 10^{-5}$  M), e aumenta na presença de PAA nos experimentos número 12 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $3 \cdot 10^{-5}$  M e 200 gramas de polímero PAA para cada tonelada do mineral) e número 13 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $3 \cdot 10^{-5}$  M e 400 gramas de polímero PAA para cada tonelada do mineral).

Fazendo uma análise das curvas apresentadas, nota-se que a presença do PAA implica em um aumento da recuperação mássica e este aumento é tanto maior quanto a maior a concentração do PAA.

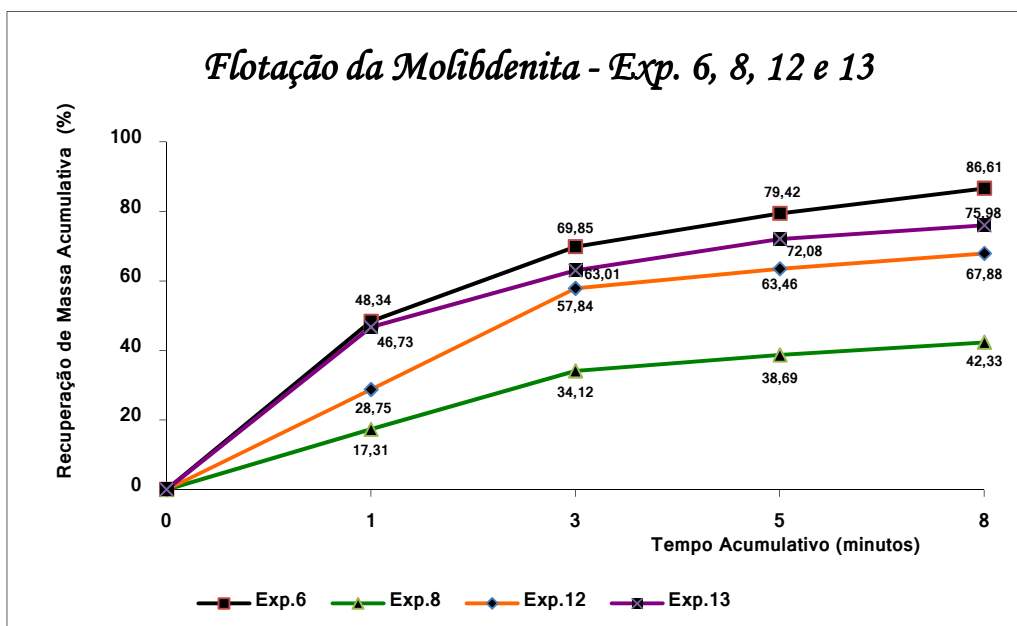


Gráfico 18: Recuperação mássica média da molibdenita nos exp. 6, 8, 12 e 13

## *Capítulo 12*

### *Técnica Eletro-Acústica Complementar*

Posteriormente aos experimentos realizados nas células de flotação, foi feita uma análise complementar denominada Técnica Eletro-Acústica.

Como descrito anteriormente, a flotação de partículas envolve uma série de sucessivos sub-processos, cujo mais importante é a interação entre a partícula e a bolha de ar. Três estágios de interação devem ocorrer: colisão, adesão e formação do agregado estável. Estudando este último estágio de interação, é possível obter o valor das forças envolvidas no processo da flotação e do ângulo de contato das partículas minerais, através de cálculos baseados nos estudos de Nutt e Schulze, e simular o que realmente ocorre nas células de flotação.

A técnica eletro-acústica foi publicada por Cheng e Holtham em 1991.

A aparelhagem consiste basicamente em: um recipiente de vidro retangular, um tubo capilar conectado à membrana de um alto-falante, um amplificador de potência e um software (Sine Wave Generator) usado para alterar a amplitude de vibração do sistema.

Nessa técnica, uma única partícula mineral é inserida no recipiente de vidro retangular contendo uma solução previamente preparada. Com o manuseio de seringas, introduz-se no tubo capilar bolhas de dimensões controladas. Esta bolha é unida à partícula mineral contida no recipiente através da aproximação do

recipiente com o tubo capilar. O software acoplado permite alterar a amplitude de vibração do sistema (mantendo a frequência de vibração constante) e então, a membrana do alto falante vibra e conseqüentemente faz vibrar o tubo capilar que contém o agregado formado pela bolha e pela partícula mineral. O valor da amplitude de vibração aumenta até o momento em que ocorre a desagregação do conjunto estável.

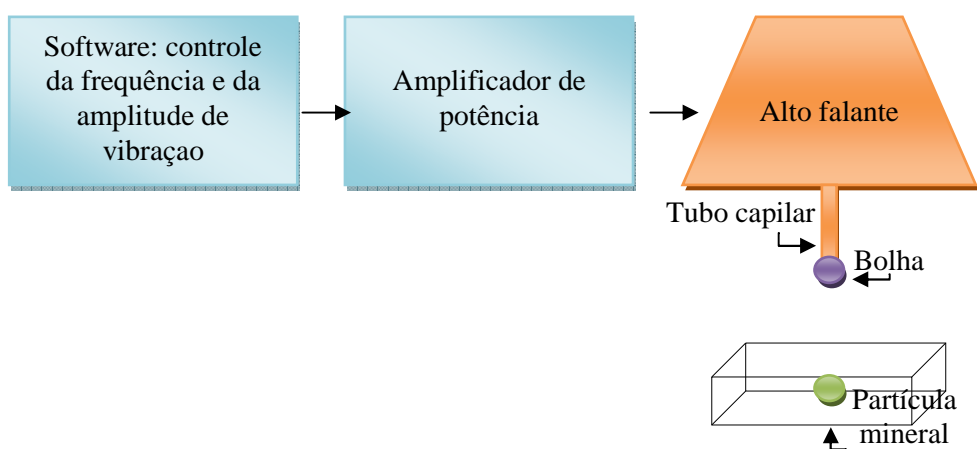


Figura 18: Esquema da aparelhagem empregada na Técnica Eletro-Acústica

Em particular, nos testes realizados, o recipiente de vidro retangular utilizado continha as seguintes dimensões: 10mm x 12mm x 54mm.

A frequência foi fixada no valor de 50 Hz e o diâmetro da bolha em aproximadamente 3mm (considerando a bolha esférica, seu volume é de aproximadamente  $14 \text{ mm}^3$ ). É praticamente impossível de gerar bolhas de mesmo tamanho utilizando apenas uma seringa manual, logo, aceita-se um erro de aproximadamente 5% na faixa de tamanho das bolhas geradas.

Para cada situação analisada, 5 medidas foram realizadas para cada partícula mineral e 10 diferentes partículas minerais foram avaliadas, totalizando uma base de 50 resultados.

Através do valor médio de amplitude crítica obtido nas análises, é possível calcular a aceleração da partícula (Equação 4), as forças gravitacionais (Equação 5), as forças vibracionais (Equação 6), as forças de separação entre a partícula mineral e a bolha (Equação 7) e finalmente o ângulo de contato da partícula mineral (Equação 8).

Equação 4:  $a = (2 \cdot \pi \cdot f)^2 \cdot A$

Onde,  $a$  representa a aceleração da partícula mineral em contato com a bolha de ar,  $f$  a frequência de vibração da partícula mineral em contato com a bolha de ar e  $A$  a amplitude crítica média para que ocorra a separação da partícula mineral e a bolha de ar.

Equação 5:  $Fg' = -V_p \cdot (Dp - Dl) \cdot g$

Onde,  $Fg'$  representa o valor da força gravitacional envolvida no processo,  $V_p$  o volume da partícula mineral em contato com a bolha de ar,  $Dp$  a densidade da partícula mineral em contato com a bolha de ar,  $Dl$  a densidade da solução contida no recipiente de vidro retangular utilizado nos experimentos e  $g$  a aceleração da gravidade.

Equação 6:  $Fa = -V_p \cdot Dp \cdot a$

Onde,  $Fa$  representa o valor da força vibracional envolvida no processo,  $V_p$  o volume da partícula mineral em contato com a bolha de ar,  $Dp$  a densidade da partícula mineral em contato com

a bolha de ar e  $a$  a aceleração da partícula mineral em contato com a bolha de ar.

Equação 7:  $Fd = -(Fg' + Fa)$

Onde,  $Fd$  representa o valor da força de separação entre a partícula mineral e a bolha,  $Fg'$  o valor da força gravitacional envolvida no processo,  $Fa$  o valor da força vibracional envolvida no processo.

Equação 8:  $Fd = \pi \cdot \sigma \cdot R_p \cdot (1 - \cos \theta)$

Onde,  $Fd$  representa o valor da força de separação entre a partícula mineral e a bolha,  $\sigma$  o valor da tensão superficial da solução contida no recipiente de vidro retangular utilizado nos experimentos,  $R_p$  o raio da partícula mineral e  $\theta$  o ângulo de contato da partícula mineral.

## 12.1. Técnica Aplicada à Calcopirita

Segue abaixo a Tabela 4 que associa os experimentos com suas respectivas composições da solução contida no recipiente de vidro e logo em seguida, a Tabela 5 com o valor médio da amplitude crítica, a aceleração da partícula, a força gravitacional, a força vibracional, a força de separação e o ângulo de contato da partícula mineral calcopirita.

<i>Nº exp.</i>	<i>Milli Q Water</i>	<i>NaCl</i>	<i>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i>	<i>PAA</i>	<i>Coletor SIPX</i>
14	6 ml	10 <sup>-2</sup> M	0	0	0
15	6 ml	10 <sup>-2</sup> M	0	0	8,55.10 <sup>-8</sup> M
16	6 ml	10 <sup>-2</sup> M	2.10 <sup>-5</sup> M	0	0
17	6 ml	10 <sup>-2</sup> M	2.10 <sup>-5</sup> M	0	8,55.10 <sup>-8</sup> M
18	6 ml	10 <sup>-2</sup> M	2.10 <sup>-5</sup> M	200g/ton	8,55.10 <sup>-8</sup> M
19	6 ml	10 <sup>-2</sup> M	2.10 <sup>-5</sup> M	400g/ton	8,55.10 <sup>-8</sup> M

Tabela 4: Experimentos realizados com a calcopirita usando a Técnica Eletro-Acústica

<i>Nº exp.</i>	<i>A</i> (mm)	<i>a</i> (m/s <sup>2</sup> )	<i>Fg'</i> (10 <sup>-7</sup> N)	<i>Fa</i> (10 <sup>-5</sup> N)	<i>Fd</i> (10 <sup>-7</sup> N)	<i>θ</i> (graus)
14	1,46	143,83	-9,76	-1,88	197,38	56,52
15	1,73	170,41	-9,76	-2,22	232,06	61,78
16	0,62	61,57	-9,76	-8,03	90,08	37,31
17	1,21	119,11	-9,76	-1,55	165,13	51,32
18	1,66	163,87	-9,76	-2,14	223,53	60,51
19	1,78	175,65	-9,76	-2,29	238,89	62,78

Tabela 5: Resultados dos experimentos realizados com a calcopirita usando a Técnica Eletro-Acústica

Para os experimentos apresentados nas tabelas anteriores, foram usadas algumas partículas minerais de calcopirita com granulometria entre 355 e 425 micrometros.

Comparando os resultados obtidos nos experimentos 14 e 15, evidencia-se que a adição do coletor SIPX na flotação da calcopirita conduz a um aumento do valor médio de amplitude crítica para que haja a desagregação do conjunto estável formado pela bolha de ar e a partícula mineral. Desta maneira, a força de separação e o ângulo de contato da partícula mineral são maiores.

Comparando os resultados obtidos nos experimentos 14 e 16, nota-se que devido a presença de nitrato de ferro III na solução do recipiente de vidro, o valor médio de amplitude crítica para que haja a desagregação do conjunto estável formado pela bolha de ar e a partícula mineral, a força de separação e o ângulo de contato da partícula mineral são menores.

Através da análise dos resultados obtidos nos experimentos 16 e 17, percebe-se que o coletor SIPX remove parte dos hidróxidos de ferro formados na superfície do mineral devido à presença do nitrato de ferro III e facilita o contato entre a partícula mineral e a bolha de ar durante a flotação.

Quando o polímero PAA é adicionado ao sistema, nos experimentos número 18 (200g/ton) e número 19 (400g/ton), em comparação com o experimento 17, nota-se um aumento no valor médio de amplitude crítica para que haja a desagregação do conjunto estável formado pela bolha de ar e a partícula mineral, um aumento da força de separação e do ângulo de contato da partícula mineral. O PAA é adsorvido na superfície das partículas minerais e fornece uma barreira física que impede a formação de camadas hidrofílicas na superfície do mineral.

## 12.2. Técnica Aplicada à Molibdenita

Segue abaixo a Tabela 6 que associa os experimentos com suas respectivas composições da solução contida no recipiente de vidro e logo em seguida, a Tabela 7 com o valor médio da amplitude crítica, a aceleração da partícula, a força gravitacional, a força vibracional, a força de separação e o ângulo de contato da partícula mineral molibdenita.

<i>Nº exp.</i>	<i>Milli Q Water</i>	<i>NaCl</i>	<i>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i>	<i>PAA</i>	<i>Coletor SIPX</i>
20	6 ml	10 <sup>-2</sup> M	0	0	0
21	6 ml	10 <sup>-2</sup> M	0	0	8,55.10 <sup>-8</sup> M
22	6 ml	10 <sup>-2</sup> M	6.10 <sup>-5</sup> M	0	8,55.10 <sup>-8</sup> M
23	6 ml	10 <sup>-2</sup> M	6.10 <sup>-5</sup> M	400g/ton	8,55.10 <sup>-8</sup> M
24	6 ml	10 <sup>-2</sup> M	6.10 <sup>-5</sup> M	600g/ton	8,55.10 <sup>-8</sup> M
25	6 ml	10 <sup>-2</sup> M	6.10 <sup>-5</sup> M	800g/ton	8,55.10 <sup>-8</sup> M

Tabela 6: Experimentos realizados com a molibdenita usando a Técnica Eletro-Acústica

<i>Nº exp.</i>	<i>A</i> (mm)	<i>a</i> (m/s <sup>2</sup> )	<i>Fg'</i> (10 <sup>-6</sup> N)	<i>Fa</i> (10 <sup>-5</sup> N)	<i>Fd</i> (10 <sup>-7</sup> N)	<i>θ</i> (graus)
20	1,54	152,21	-1,11	-2,18	229,01	61,54
21	1,82	179,66	-1,11	-2,57	268,33	67,26
22	1,05	103,34	-1,11	-1,48	159,04	50,47
23	1,21	119,72	-1,11	-1,71	182,49	54,35
24	1,64	161,80	-1,11	-2,32	242,75	63,57
25	1,70	168,06	-1,11	-2,41	251,71	64,87

Tabela 7: Resultados dos experimentos realizados com a molibdenita usando a Técnica Eletro-Acústica

Para os experimentos apresentados nas tabelas anteriores, foram usadas algumas partículas minerais de molibdenita com granulometria entre 325 e 450 micrometros.

Comparando os resultados obtidos nos experimentos 20 e 21, evidencia-se a função do coletor SIPX na flotação da molibdenita. Os resultados obtidos nos experimentos 21 e 22, mostram que o nitrato de ferro III interfere negativamente na flotação. E finalmente, analisando do experimento 22 ao experimento 25, percebe-se que o polímero PAA é eficiente em aumentar as recuperações mássicas do mineral molibdenita.

## *Conclusões*

A flotação é uma técnica de separação de misturas muito usada na indústria de minerais. Segundo Hall (1996), em processamento mineral, não há nenhum método mais seletivo e versátil para separar partículas minerais na faixa de 10 a 250  $\mu\text{m}$ .

A flotação é baseada em diferenças nas propriedades superficiais de partículas sujeitas a separação. A técnica consiste em introduzir bolhas de ar à mistura. Algumas partículas aderem às bolhas de ar e deslocam-se para a superfície onde se acumulam sob a forma de espuma que pode ser removida da solução, resultando na separação efetiva dos componentes de uma mistura. É um processo de separação entre sólidos e líquidos, no qual o sólido é transportado para a superfície em conjunto com as bolhas de ar e então removido.

A flotação de partículas envolve uma série de sucessivos sub-processos, cujo mais importante é a interação entre a partícula e a bolha de ar. Embora a técnica da flotação seja simples, os fenômenos que a governam são de alta complexibilidade.

Partículas minerais que possuem uma superfície hidrofóbica são facilmente aderidas às bolhas de ar durante o processo da flotação. A presença de camadas hidrofílicas de óxidos e hidróxidos de ferro em tal superfície conduz a baixas recuperações mássicas. As possíveis origens de espécies hidrofílicas de óxidos e hidróxidos de ferro na superfície de algumas partículas minerais são durante a moagem do mineral envolvido no processo de flotação ou durante o processo de dissolução do mineral. Estudos mostram que a recuperação

mássica dos minerais é mais elevada quando estes são moídos em máquinas feitas por aço inoxidável.

O contato e a adesão de contaminantes óxidos e hidróxidos de ferros na superfície das partículas minerais são induzidos através de atrações eletrostáticas. O revestimento da superfície mineral é intenso e denso quando os potenciais zeta dos contaminantes e das partículas minerais diferem em magnitude e sinal e o valor do potencial zeta das partículas minerais é próximo do ponto iso-elétrico dos contaminantes.

A estratégia para a remoção das camadas hidrofílicas na superfície mineral consiste em vencer as forças de atração entre as partículas envolvidas. Deste modo, deve-se aumentar a barreira de energia potencial que previne a agregação de partículas. A alteração das interações eletrostáticas, a indução da formação de barreiras estéricas, o condicionamento das partículas minerais antes do processo da flotação e a adição de alguns reagentes (coletores e polímeros), são métodos que podem ser aplicados com a finalidade de remover camadas hidrofílicas depositadas na superfície mineral.

Neste trabalho foi estudado um método que pudesse aumentar a recuperação mássica dos minerais isolados, calcopirita e molibdenita, em ambientes de contaminação com nitrato de ferro III. As amostras de calcopirita e molibdenita utilizadas nos experimentos foram adquiridas na *University of South Australia*. A granulometria da calcopirita usada nas células de flotação é um valor entre 38 e 75 micrometros e da molibdenita igual ou maior que 150 micrometros.

Nos experimentos, hidróxido de sódio era adicionado continuamente nas células de flotação para manter o pH constante em 9,3.

Xantato Isopropílico de Sódio, Óleo Diesel e Ditionofosfato Isobutílico-Diisobutílico de Sódio são os coletores que foram utilizados nos experimentos de flotação e Metil Isobutil Carbinol é o único agente espumante que foi utilizado.

Em ambos experimentos de flotação da calcopirita e da molibdenita, a velocidade do rotor foi mantida constante à uma taxa de 2.200 rotações por minuto (rpm), o fluxo de ar também foi mantido constante à uma taxa de 1 litro por minuto e a célula de flotação utilizada era de 300 ml.

O método experimental pode ser resumido em três etapas: moagem, condicionamento e flotação do mineral. Durante a flotação, eram coletados quatro concentrados após 1, 3, 5 e 8 minutos do início da flotação de cada mineral.

A recuperação mássica máxima média da calcopirita é de aproximadamente 87,19%. Na presença de nitrato de ferro III a recuperação mássica cai para 49,62% ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $2 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ) e para 33,75% ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $10^{-4}\text{M}$ ). Adicionando PAA (200g/ton) em ambos os casos, a recuperação mássica aumenta para 84,62% e 50,46%, respectivamente.

A recuperação mássica máxima média da molibdenita é de aproximadamente 86,61%. Na presença de nitrato de ferro III a recuperação mássica cai para 66,30% ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $2 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ), para 42,33% ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $3 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ), para 22,03% ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $4 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ), para 13,91% ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ), e para 14,03% ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $10^{-4}\text{M}$ ). Mantendo a concentração fixa de nitrato de ferro III em  $3 \cdot 10^{-5}\text{M}$ , ao adicionar PAA (200g/ton) a recuperação mássica

aumenta para 67,88% e PAA (400g/ton) a recuperação mássica aumenta para 75,98%.

Uma concentração maior de nitrato de ferro III implica em uma menor recuperação mássica e a presença do PAA implica em um aumento da recuperação mássica.

Posteriormente aos experimentos realizados nas células de flotação, foi feita uma análise complementar denominada Técnica Eletro-Acústica. Em particular, nos testes realizados, o recipiente de vidro retangular utilizado continha as seguintes dimensões: 10mm x 12mm x 54mm. A frequência foi fixada no valor de 50 Hz e o diâmetro da bolha em aproximadamente 3mm.

Para cada situação analisada, 5 medidas foram realizadas para cada partícula mineral e 10 diferentes partículas minerais foram avaliadas, totalizando uma base de 50 resultados. Através do valor médio de amplitude crítica obtido nas análises, foi possível calcular a aceleração da partícula, as forças gravitacionais, as forças vibracionais, as forças de separação entre a partícula mineral e a bolha e finalmente o ângulo de contato da partícula mineral.

Com a Técnica Eletro-Acústica ficou evidenciado que a adição de coletores durante a flotação conduz a um aumento do valor médio de amplitude crítica para que haja a desagregação do conjunto estável formado pela bolha de ar e a partícula mineral, logo, a força de separação e o ângulo de contato da partícula mineral são maiores. Foi possível concluir também que devido a presença de nitrato de ferro III na solução do recipiente de vidro, o valor médio de amplitude crítica para que haja a desagregação do conjunto estável formado pela bolha de ar e a partícula mineral, a força de separação e o ângulo de contato da partícula

mineral são menores. E finalmente, com a adição de PAA notou-se um aumento no valor médio de amplitude crítica para que haja a desagregação do conjunto estável formado pela bolha de ar e a partícula mineral, um aumento da força de separação e do ângulo de contato da partícula mineral.

Recomenda-se que testes de superfície sejam realizados nas amostras de calcopirita e molibdenita nas quais o polímero PAA foi adicionado, de modo a entender em detalhes como o PAA impede que haja a deposição de camadas hidrofílicas na superfície das partículas minerais. Além disso, é recomendável que novos experimentos sejam realizados utilizando a Técnica Eletro-Acústica e trocando o nitrato de ferro III pelo, por exemplo, nitrato de alumínio, para verificar se as recuperações mássicas também decrescem e se o uso do PAA é eficiente nos demais casos.



## *Referências*

AMIRA High Intensity Conditioning Project P397, (1995), Final Report, University of Newcastle (Department of Chemical Engineering) and University of South Australia (Ian Wark Research Institute).

AMIRA, P397 High Intensity Conditioning Project, (1994), Report 3, University of Newcastle (Department of Chemical Engineering) and University of South Australia (Ian Wark Research Institute).

AMIRA, P397 High Intensity Conditioning Project, (1993), Report 1, University of Newcastle (Department of Chemical Engineering) and University of South Australia (Ian Wark Research Institute).

Bandini, P., (2000), M App.Sc., Surface Chemical Studies and Heterocoagulation in Metal Sulphide and Oxide Systems, University of South Australia.

Bolger, J.C., (1983), Acid base interactions between oxide surfaces and polar organic compounds, In: L, Mittal (editor), Adhesion Aspects of Polymeric Coatings, Plenum, New York, pp 3-18.

Bulatovic, S., (1994), High-Intensity Conditioning development, testing methodology and application, In: N.J.

Roberts (editor), International Minerals and Metals Technology, pp 103-109.

Bulatovic, S.M. and Salter, R.S., (1989), High-intesity conditioning – a new approach to improving flotation of mineral slimes, In: 28th Annual Conference Canadian Institute of Metallurgy, Halifax, Nova Scotia, pp 169-182.

Cassie, A.B.D., (1948), Discussions of the Faraday Society, vol.3, pp 11.

Clarke, P., (1997), Ph.D. Thesis, An investigation of metal-ion activation of sulphide minerals, University of South Australia.

Clarke, P., Fornasiero, D., Ralston, J. And Smart, R.St.C., (1995), A Study of the Removal of Oxidation Products from Sulphide Mineral Surfaces, Mineral Engineering, vol.8, No.11, pp 1347-1357.

Crawford, R. and Ralston, J., (1988), The Influence of Particle Size and Contact Angle in Mineral Flotation, International Journal of Mineral Processing, vol.23, pp 1-24.

Czarnecki, J. And Dabros, T., (1980), Attenuation of the Van der Waals attraction energy in the particle/semi-infinite medium system due to the roughness of the particle surface, Journal Colloid Interface Science, vol.78, pp 25-30.

Dai, Z., Dukin, S.S., Fornasiero, D. and Ralston, J., (1997), The inertial hydrodynamics interaction of particles and rising bubbles with mobile surface, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.197, pp 275-292.

Deryagin, B.V. and Dukhin, S.S, (1960), Theory of flotation of small and medium sized particles, *Trans. IMM.*, vol.70, pp 221-246.

Derjaguin, B.V. and Landau, L., (1941), *Acta Physiocochim*, vol.14, pp 633.

Elimelech, M., Gegory, J., Jia, X. And Williams, R.A., (1995), *Particle Deposition and Aggregation – Measurement, Modelling and Simulation*, Colloid and Surface Engineering Science Series, Butterworth-Heinemann Ltd., pp 8-68.

Engel, M.D., Middlebrook, P.D. and Jameson, G.J, (1997), Advances in the study of high intensity conditioning as a means of improving mineral flotation performance, *Minerals Engineering*, vol.10, No.1, pp 55-68.

Finkelstein, N.P., (1997), The activation of sulphide minerals for flotation: a review, *International Journal Of Mineral Processing*, vol.52, pp 81-120.

Fuerstenau, M.C. and Sabaki, B.J., (1981), On the natural flotability of sulfides, *International Journal of Mineral Processing*, vol.8, pp 79-84.

Fuerstenau, D.W., Fine Particle Flotation: Fine Particle Processing, (1980), P. Somasundaran (Editor), Proc. Int. Symp. Fine Particles Processing, Las Vegas, vol.1, pp 669-705.

Fuerstenau, D.W., Miller, J.D, and Kuhn,M.C., (1985), The chemistry of flotation, Am. Inst. Min. Metal. Pet. Eng., New York.

Fuerstenau, D.W., Gaudin, A.M. and Miaw, H.L., (1958), Iron Oxide Slime Coatings in Flotation, Transactions of the American Institute of Mining Engineers, vol.211, pp 792-795.

Gaudin, A.M, (1958), Iron oxide slime coatings in flotation, Mining Engineering, vol.10, pp 792-795.

Graham, D.C., (1947), The electric double layer and the theory of electro-capillarity, Chem. Rev., vol.41, pp 441-501.

Hamaker, H.C., (1937), The Lodon-van der Waals attraction between spherical particles, Physica, vol.4, No.10, pp 1058-1072.

Hayes, R.A. and Ralston, J., (1988), The collectorless flotation and separation of sulphide mineral by Eh control, International Journal of Mineral Processing, vol.23, pp 55-84.

Healy, T.W., (1984), Pulp chemistry, surface chemistry and flotation, In: Principles of Mineral Flotation, M.H. Jones and J.T. Woodcock (editors), The Wark Symposium, Australasian, Institute of Mining and Metallurgy, pp 43-56.

Healy, T.W., (1978), Research in Colloid and Surface Chemistry, Metal Ions in Mineral systems – Principles and Applications, University of Melbourne, Department of Physical Chemistry Report, Melbourne.

Healy, T.W. and Moignard, M.S., (1976), A review of electrokinetic studies of metal sulphides, In: M.C. Fuerstenau, (editor), Flotation-A.M. Gaudin Memorial Volume (I), AIME, New York.

Hemmings, C.E., (1974), Flotation rate dependence of different size particles, Australian Mining, vol.66, pp 62-68.

Herrera-Urbina, R., and Fuerstenau, D.W., (1995), The effect of PB(II) species, pH and dissolved carbonate on the zeta potential at the quartz/aqueous solution interface, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, col.98, pp 25-33.

Hewitt, D., Fornasiero, D. and Ralston, J., (1994), Bubble Particle Attachment Efficiency, Minerals Engineering, vol.7, No.5/6, pp 657-665.

Hewitt, D.J., (1994), M App.Sc. Thesis, Thin Film Drainage and Bubble/Particle Attachment in Froth Flotation, University of South Australia.

Heyes, G.W. and Trahar W.J., (1977), The natural Flotability of Chalcopyrite, International Journal of Mineral Processing, vol.4, pp 317-344.

Hiemenz, P.C., (1986), Principles of Colloid and Surface Chemistry, 2nd edition, J.J. Lagowski (Editor), Chemistry Department California State Polytechnic University, Marcel Dekker Inc.

Holtham, P.N. & Cheng, Ta-Wui., Study of probability of detachment of particles from bubbles in flotation. Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.), 100, C147-153 (Sept-Dec, 1991).

Israelachvili, J.N., (1982), Intermolecular and Surface Forces, 2nd edition, Academic Press, London.

Iwasaki, I., Pozzo, R.L., Natarajan, K.A., Adam K. and Orlich, J.N., (1988), Nature of corrosive and abrasive wear in ball mill grinding, International Journal of Mineral Processing, vol.22, pp.345.

Iwasaki, I., Cooke, S.R.B., Harraway, D.H. and Choi, H.S., (1962), Iron wash ore slimes-some mineralogical and flotation characteristics, Transactions of the American Institute of Mining Engineers, vol.223, pp.97-108.

James, R.O. and Healy, T.W., (1972), Adsorption of Hydrolysable Metal Ions at the Oxide-Water Interface 1. Co(III)

Adsorption on SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> as Model Systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.40, No.1, pp. 42-52.

Jameson, G.J. Nam, S. And Young, M.N., (1977), *Physical Factors Affecting Recovery Rate in Flotation*, *Mineral Science Engineering*, vol.9, No.3, pp 103-188.

Kelly, E.G. and Spottiswood, D.J., (1995), *Introduction to Mineral Processing*, Chapter 16: Flotation and Other Surface Separations, Australian Mineral Foundation, Australia, pp.301-342.

Kirchberg, H. & Topfer, E., *The mineralisation of air bubbles in flotation*. In: *Proc. VII Min. Process. Congress*, (New York: Gordon and Breach), 157-68 (1965).

Klassen, V.I. and Mokrousov, V.A, (1963), *An Introduction to the Theory of Flotation*, J.Leja and G.W.Poling, 2nd Edition, Butterworths, London.

Kubota, T., Yosida, M., Hashimoto, S., ad Shimoizaka, J., (1975), *A new method for copper lead separation by raising pulp temperature on the bulk float*, *Proceedings of the 11th International Mineral Processing Congress*, Cagliari, pp. 623-637.

Laskowski, J.S. and Pugh, R., (1992), *Dispersions stability and dispersing agents*, In: *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, J.Laskowski and J. Ralston (Editors), Chapter 4, Elsevier.

London, F., (1930), *Zeit.Physiz*, vol.60, pp.245-279.

Lui, Q., Zhang, Y. and Laskowski, J.S., (2000), The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction, *International Journal of Mineral Processing*, vol.60, pp. 229-245.

Mackenzie, J.M.W., (1966), Zeta Potential of Quartz in the Presence of Ferric Iron, *Transactions of the American Institute of Mining Engineers*, vol.235, pp.82-88.

Matijevic, E. and Scheiner, P., (1978), Ferric Hydrrous Oxide Sols, III. Preparation of Uniform Particles by Hydrolysis of Fe(III)- Chloride, -Nitrate, and -Perchlorate Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.63, pp.509-524.

Matijevic, E. and Janauer, G.E, (1966), Coagulation and Reversal of Charge of Lyophobic Colloids by Hydrolyzed Metal Ions, II. Ferric Nitrate, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.21, pp.197-233.

Morris, T.M., (1952), Measurement and evaluation of the rate of flotation as a function of particle size, *Amer. Inst. Metallurg. Eng. Tras.*, vol.4, pp.794-798.

Nishkov, I. & Pugh, R.J., The relationship between flotation and adhesion of galena particles to the air-solution interface, *Int. I. Mineral Process.*, 25, 275-288 (1989).

Nutt, C.W., Froth flotation: the adhesion of solid particles to flat interfaces and bubbles. *Chem. Eng. Sci.*, 12, 133-41 (1960).

Peng, Y., (2000), AMIRA Project P260C, (2000), Report No.5, University of South Australia (Ian Wark Research Institute).

Plummer, A., (1993), The Mechanism of High Intensity Conditioning AMIRA P397- High Intensity Conditioning, Progress Report, No.1, pp.25-45.

Pourbaix, M., (1966), Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, New York, Pergamon Press, pp.307-321.

Ralston, J. and Newcombe, G., (1992), Chapter 5, Static and dynamic contact angles, In: *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, J. Laskowski and J. Ralston (Editors), Chapter 4, Elsevier, pp.173-201.

Rey, M. And Formanek, V., (1960), Some factors affecting selectivity in the differential flotation of lead/zinc ores, particularly in the presence of oxidised lead minerals, *Pro.Int.Mineral.Process.Congr., Inst.Metall., London*, pp.342-352.

Rumball, J.A. and Richmond, G.D., (1994), Measurement of oxidation in a base metal flotation circuit by selective leaching with EDTA, *International Journal of Mineral Processing*, vol.48, pp.1.

Scheiner, S.,(1997), Hydrogen bonding: a theoretical perspective, Oxford University Press, New York.

Schulze, H.J., (1993), Flotation as a Heterocoagulation Process: possibilities of calculating the probability of flotation, In: Coagulation and Flocculation, B.Dobias (editor), Marcel Dekker, New York, Chapter 7, pp.321-353.

Schulze, H.J., (1997), New theoretical and experimental investigations on stability of bubble/particle aggregates in flotation: a theory on the upper particle size flotability, International Journal of Mineral Processing, vol.4, pp.241-259.

Schulze, H.J., Wahl, B. & Gottschalk, G., Determination of adhesive strength of particles within the gas-liquid interface in flotation by means of a centrifuge method. J. Colloid & Interface Sci., 128, 1, 57-65 (1989).

Schulze, H.J., Physics-Chemical Elementary Processes in Flotation. Amsterdam: Elsevier, (1984).

Scott, P.D. and Nicol, M.H., (1977), Kinetics and mechanisms of non-oxidative dissolution of metal sulphides. In: Trends in Electrochemistry, Plenum Press, London, pp.303-316.

Seah, M.P.and Dench, W.A., (1979), Quantification Electron Spectroscopy of Surface: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, Surface and Interface Analysis, vol.1, No.1, pp.2.

Senior, G.D. and Trahar, W.J., (1991), The Influence of Metal Hydroxides and Collector on the Flotation of Chalcopyrite, International Journal of Mineral Processing, vol.33, pp.321-341.

Shannon, L.K. and Trahar W.J.,(1986), The role of collector in sulphide ore flotation. In: P.Somasundaran (editor), Advances in Mineral Processing SME/AIME, pp.34-42.

Smart, R.St.C., (1991), Surface Layers in Base Metal Sulphide Flotation, Minerals Engineering, vol.4, No.7-11, pp.891-909.

Somasundaran, P., (1980), Principles of flocculation, dispersion, and selective flocculation, P.Somasundaran (editor), American Institute of Mining, Metallurgy, and Petroleum Engineers, pp.947-976.

Spedden, H.R. & Hannan, W.S., Attachment of mineral particles to air bubbles in flotation. AIME Technical Publication, 2354 (1948).

Subrahmanyam, T.V. and Forssberg, K.S.E., (1993) Mineral Solution-Interface Chemistry in Minerals Engineering, Minerals Engineering, vol.6, No.5, pp.439-454.

Sun, S.C., (1943), The mechanism of slime coating, Transactions of the American Institute of Mining Engineers, vol.153, pp.479-492.

Sutherland, K.L. and Wark. I.W., (1995), Principles of Flotation, Australian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne.

Thomas, M.T., Petersen, D.A., Hartley, J.N. and Freeman, H.D., (1981) Application of surface spectroscopies to interfacial problems in mineral processing, Interfacial Phenomena in Mineral Processing, B.Yarrar, D.J.Spottiswood, (editors), pp.35-61.

Thorton, E., (1973), The effect of grinding media in flotation selectivity, Proceedings of the fifth Annual Meeting Canadian Mineral Processors, pp.223-239.

Toikka, G., Hayes, R.A. ad John Ralston, (1997), The application of lateral force microscopy to particle removal in aqueous polymer solutions, Journal of Adhesion. Science Technology, vol.11, No.12, pp.3523-3528.

Trahar, W.J., (1981), A rational interpretation of the role of particle size in flotation, International Journal of Mineral Processing, vol.8, pp.289-327.

Tsai, C-J., Pui, D.Y. and Liu, B.Y.H., (1991), Particle Detachment from Disk Surfaces pf Computer Disk Drives, Journal of Aerosol Science, vol.22, No.6, pp.737-746.

Verwey, E.J.W. and Overbeek, J.T.G., (1948), Theory of Stability of Lyphobic Colloids, Elsevier, Amsterdam.

Wagner, C.D., (1994), Photoelectron and Auger Energies and the Auger Parameter: A Data Set. In: D.Briggs and M.P. Seah (editors), Practical Surface Analysis, Wiley, New York, vol.1.

Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E. and Moulder, J.F.,(1979), Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin Elmer, Eden Prairie.

Wang, X., Forssberg, E. and Nils, J.B., (1989), The aqueous and surface chemistry of activation in the flotation of sulphide minerals – a review. Part 1. An electrochemical model, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, vol.4, pp.135.

Wang, D., (1984), Solution equilibrium in flotation of lead and zinc minerals. Calculation and analysis of reagent systems of lead and zinc flotation, Non-Ferrous Met., vol.36, No.3,pp.43-50.

Wark, I.W., (1933), Physical Chemistry of Flotation, 1.The significance of contact angle in flotation, Journal of Physical Chemistry, vol.37, pp.623-644.

Warren, L.J.,(1984), Ultrafine particles in flotation, In: Principles of Mineral Flotation, The Wark Symposium, pp.185-212.

Yelloji Rao, M.K. and Natarajan, K.A., (1989a), Effect of electrochemical interaction among sulfide minerals and grinding medium on chalcopyrite flotation, Mineral and Metallurgical Processing, pp.146-151.

Yelloji Rao, M.K. and Natarajan, K.A., (1988), Effect of grinding media-mineral galvanic interaction on chalcopyrite flotation, Proc.Asian Mining'88, Int. Min. Metal., London, pp.147-157.

Young, M.F., Pease, J.D.,Johnson, N.W. and Munro, P.D., (1997), Developments in Milling Practice at the Lead/Zinc Concentrator of Mount Isa Mines from 1990, AusIMM Sixth Mill Operators' Conference, Madang, Papua New Guinea, AusIMM, pp.133-139.