

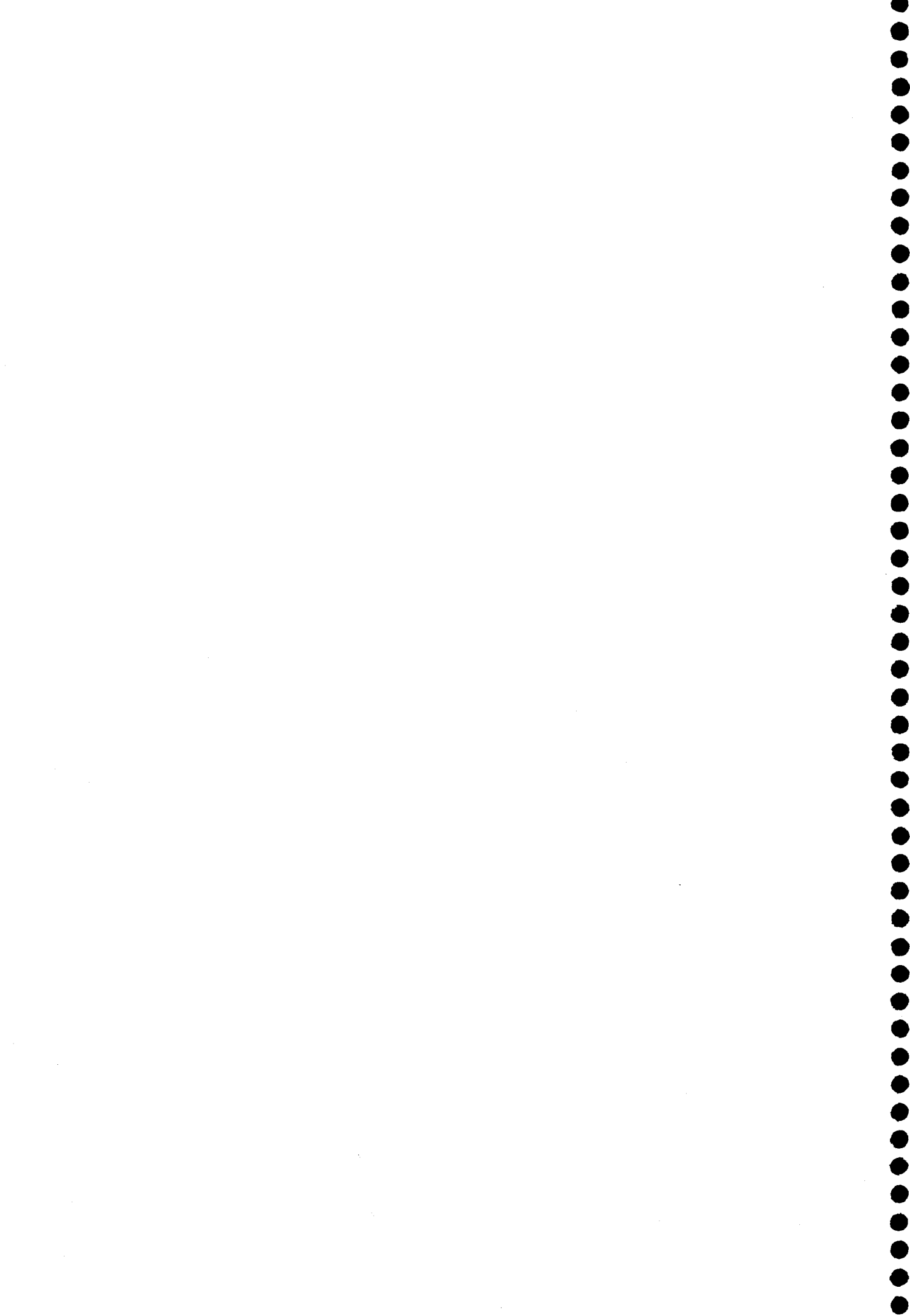
Efeito de cátions metálicos na flutuabilidade do berilo

Carlos Magno de Lima Leonel, MSc *
Antônio Eduardo Clark Peres, MSc; PhD**

1. INTRODUÇÃO
2. REVISÃO DA LITERATURA
3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO
5. CONCLUSÕES
6. BIBLIOGRAFIA

* Engenheiro de Processos da Caraíba Metais S/A

** Engenheiro Metalurgista, Professor Adjunto da Escola de Engenharia da UFMG



Resumo

O Brasil possui as maiores reservas mundiais de berílio. A fonte brasileira comercial deste metal é o mineral berilo, proveniente de pegmatitos, no presente concentrado exclusivamente através de separação manual. Em virtude da composição mineralógica dos pegmatitos, a flotação aparece como o método mais promissor para a obtenção, de maneira racional, de concentrados de berilo no Brasil.

O potencial zeta do berilo foi medido em célula microeletroforética na presença de eletrólito indiferente, bem como de

cátions cálcio, magnésio e férrico, os quais alteram significativamente a carga de superfície do mineral.

O berilo apresenta região de máxima flutuabilidade, em tubo de Hallimond, usando-se sulfonato de petróleo como coletor, em torno de pH 2. Hidroxo-complexos de cátions metálicos adicionados ao sistema parecem ter efeito na ativação do mineral, enquanto hidróxidos metálicos coloidais precipitados agem como depressores.

Os resultados obtidos na presente investigação esclarecem alguns aspectos fundamentais dos sistemas de flotação envolvendo a recuperação do berilo de pegmatitos brasileiros.

1. Introdução

Os pegmatitos conferem ao Brasil o privilégio de possuir as maiores reservas mundiais do metal berílio. Este metal aparece como um constituinte essencial no mineral berilo, sua principal fonte comercial, considerado de importância estratégica (1) (2). Entretanto, os ricos pegmatitos brasileiros continuam sendo trabalhados de maneira rudimentar e ineficiente, em se tratando dos métodos utilizados na obtenção dos concentrados do referido mineral.

O berílio possui propriedades físicas e químicas que o fazem conveniente para várias aplicações, tanto na forma metálica como na de compostos e ligas. Ocorre como um constituinte essencial em aproximadamente 40 minerais e como um constituinte ocasional em outros 50 (1). O berilo ($3 \text{ BeO} \cdot \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 6 \text{ SiO}_2$) é sua maior fonte comercial. Não se levando em conta os EUA, onde foram descobertas jazidas de bertrandita ($4 \text{ BeO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), no resto do mundo as fontes comerciais de berílio são constituídas inteiramente de berilo. O concentrado de berilo, comercializado mundialmente, tem teor mínimo de BeO igual a 10%.

Os diques pegmatíticos complexos são, em todo o mundo, as jazidas do berílio (3). As fontes comerciais deste metal são oriundas, principalmente, de pegmatitos graníticos. Aluminossilicatos de sódio e potássio e o

quartzo são os minerais essenciais destes depósitos (4). Nos pegmatitos brasileiros o berilo se associa a feldspato, quartzo, mica e diversos minerais acessórios.

Todo o berilo obtido no Brasil é proveniente de separação manual. A mecanização é praticamente inexistente, sendo a operação economicamente viável em virtude do baixo custo da mão de obra nas regiões produtoras, assim como devido ao fato do berilo e outros minerais raros se acumularem em bolsas. Segundo Gilkey (5), resultados de operações de separação manual do berilo de pegmatitos indicaram recuperação média em torno de 18%.

A flutuabilidade do berilo e demais minerais a ele associados nos pegmatitos é altamente influenciada pelos cátions metálicos presentes no sistema. Este estudo objetiva primordialmente buscar melhor conhecimento sobre este tipo de interação, visando fornecer subsídios para sistemas de flotação comerciais.

2. Revisão da literatura

A flotação de berilo foi estudada por diversos pesquisadores e diferentes processos de concentração deste mineral por flotação são propostos na literatura (6) (7) (8). A escolha do processo a ser utilizado depende de vários fatores, dentre os quais são considerados de maior importância a

composição mineralógica do pegmatito, os produtos a serem obtidos e as especificações exigidas dos concentrados.

Viswanathan e colaboradores (9) investigaram a ativação de berilo por vários cátions metálicos na flotação com oleato de sódio. Berilo pode ser flutuado seletivamente em relação a quartzo e feldspato entre os valores de pH 4,0 e 6,0 quando ativação do sistema é feita com íons Ca (II) ou Mg (II). O mesmo não ocorre quando a ativação é feita com Al (III) ou Fe (III).

A ativação por cátions multivalentes, segundo Fuerstenau e Palmer (10), está relacionada com a hidrólise do cátion para formar seu primeiro hidróxido-complexo, o qual pode ser adsorvido especificamente na superfície mineral.

3. Materiais e métodos experimentais

3.1. Amostra mineral

A amostra de berilo, proveniente da região de Araçuaí, MG, era de elevada pureza, segundo caracterização por difração de raios-X e análise química.

3.2. Reagentes

Coletor:

- sulfonato de petróleo contendo 65% de um sal de sódio do ácido sulfônico com 16 a 18 carbonos na cadeia e 35% de óleo (também usado após purificação em laboratório).

Outros:

HCl, NaOH e cloretos hexahidratados de ferro (III), cálcio, magnésio e alumínio, todos de pureza analítica.

3.3. Aparelhagem e metodologia

Os testes foram realizados em célula microeletroforética Rank-Brothers e tubo de Hallimond modificado, segundo técnica descrita detalhadamente por Leonel (11).

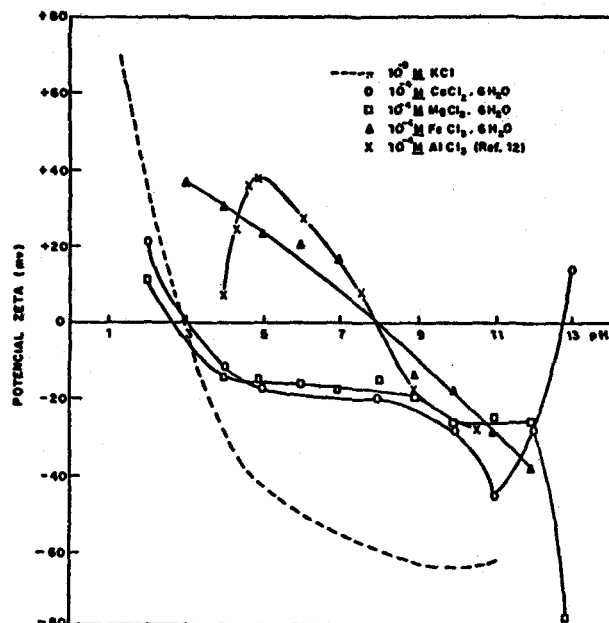
4. Resultados e discussão

Resultados de medidas de potencial zeta em função do pH na presença de $10^{-4}M$ de cátions magnésio, cálcio e ferro III são apresentados na figura 1. A linha tracejada representa dados para o mineral berilo puro, cominuído em geral de ferro e moinho de porcelana, na presença de eletrólito indiferente ($10^{-3}M$ KCl). Foram incluídos dados de Lombe (12) em presença de $10^{-4}M$ de cátions alumínio.

Uma análise comparativa entre a figura 1 e diagramas de distribuição de espécies para os cátions adicionados, apresentados por Palmer e colaboradores (13), indica que:

i. o cálcio reverte o potencial zeta do berilo na faixa de pH de maior concentração de seu hidróxido-complexo $CaOH^+$;

FIGURA 1 - Potencial zeta do berilo

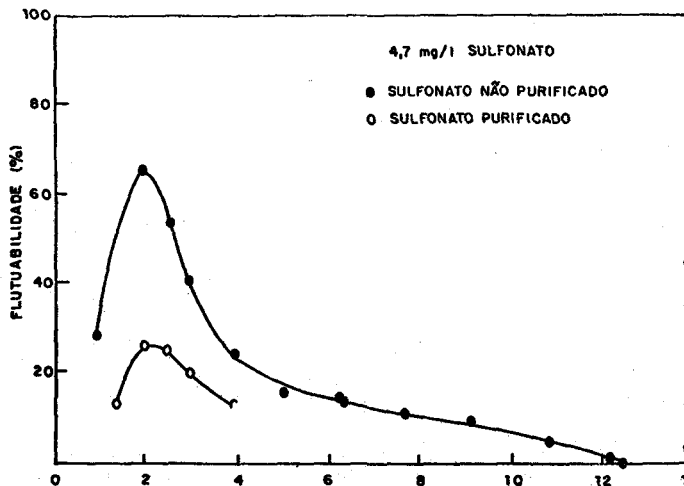


ii. o potencial zeta não se reverte na faixa de pH correspondente à maior concentração de $MgOH^+$ talvez devido à sua menor concentração no sistema, se comparada com a do $CaOH^+$. A queda brusca de potencial zeta, a partir do pH 12, parece relacionar-se com a presença e estabilidade do hidróxido de magnésio coloidal no sistema.

iii. a reversão de potencial zeta pelo ferro III na faixa de pH compreendida entre 4 e 8 deve estar relacionada com a adsorção de hidróxido de ferro coloidal.

Na figura 2 são apresentados resultados de flutuabilidade do berilo com sulfonato versus pH. Na figura 3 é ilustrado o efeito do aumento da concentração de coletor em pH 2, aquele que revelou a melhor flutuabilidade.

FIGURA 2 - Flutuabilidade do berilo com sulfonato de petróleo



O efeito da presença dos cátions cálcio, ferro III, magnésio e alumínio fica ressaltado através da observação das figuras 4, 5, 6 e 7.

Figura 3 - Flutuabilidade do berilo para diferentes concentrações de sulfonato de petróleo

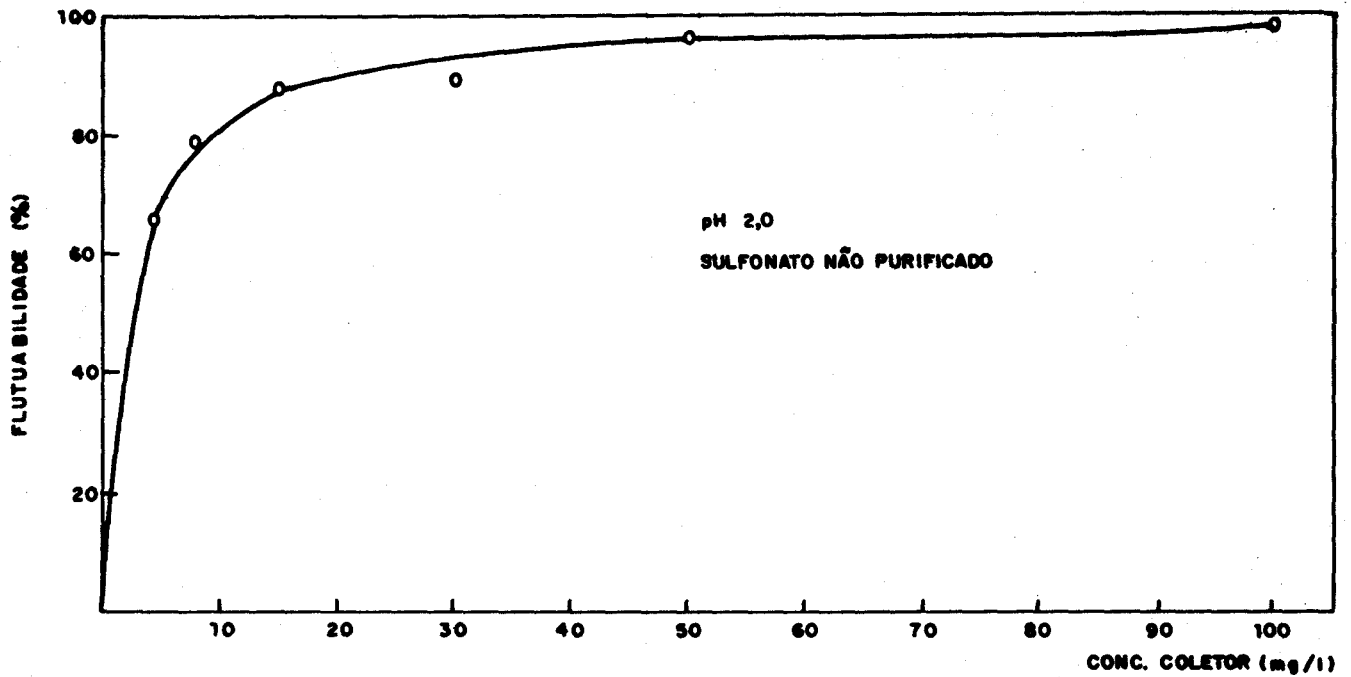


FIGURA 4 - Influência de espécies Ca(II) na flutuabilidade do berilo com sulfonato de petróleo

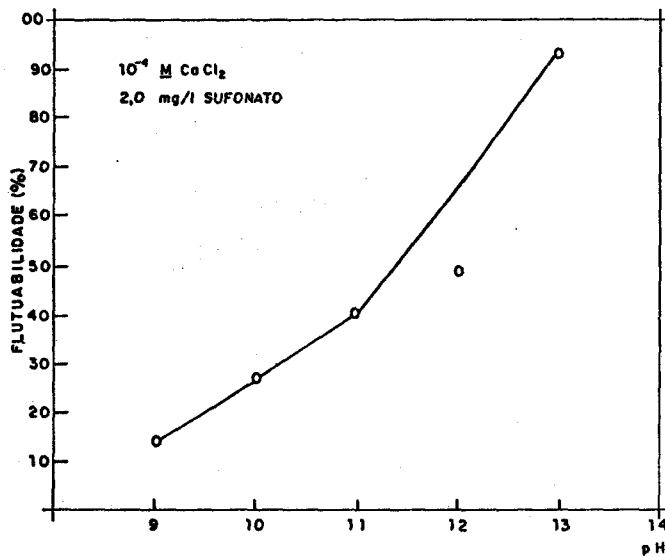


FIGURA 5 - Influência de espécies Fe (III) na flutuabilidade do berilo com sulfonato de petróleo.

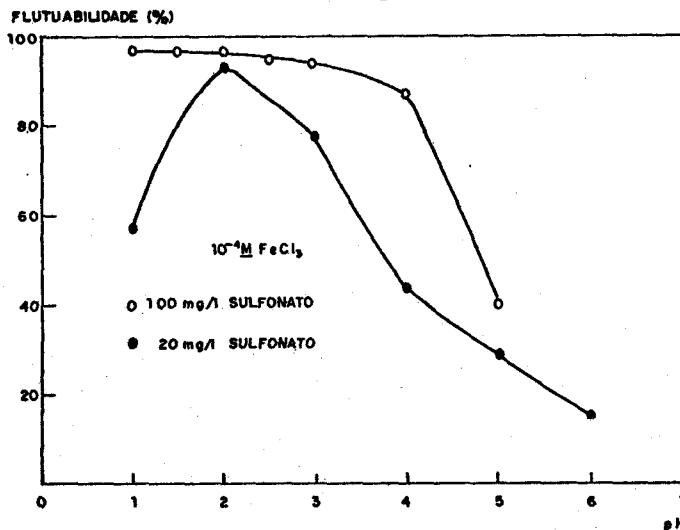


FIGURA 6 - Influência de espécies Mg (II) na flutuabilidade do berilo com sulfonato de petróleo

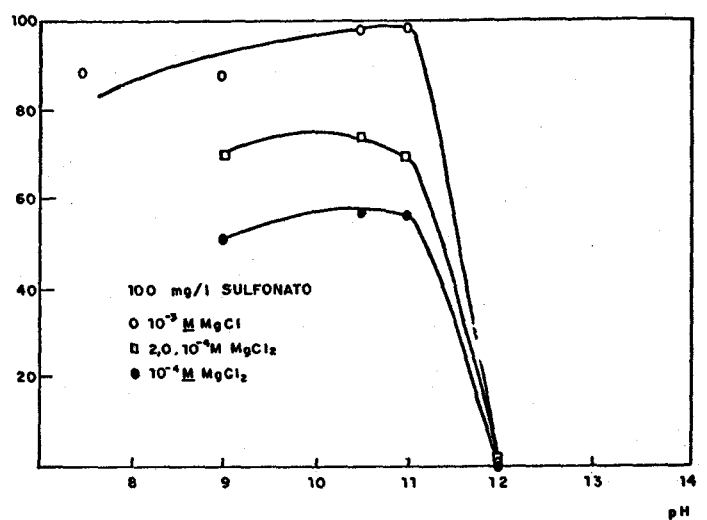
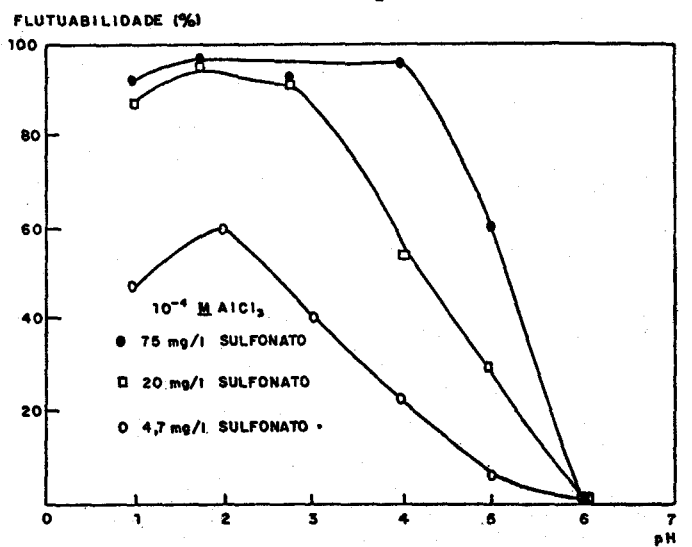


FIGURA 7 - Influência de espécies Al (III) na flutuabilidade do berilo com sulfonato de petróleo



Os testes de fluutuabilidade do berilo com sulfonato como coletor devem-se à presença de feldspato alcalino como mineral essencial e majoritário na composição mineralógica dos pegmatitos graníticos. Os feldspatos são ditos possuírem baixa fluutuabilidade com coletores aniônicos tipo sulfonato de petróleo (4).

A maior fluutuabilidade obtida com o sulfonato não purificado deve-se à presença do óleo de petróleo no sistema, o qual tem suas moléculas orgânicas neutras atuando como um "extender" do coletor.

Uma comparação entre a curva de potencial zeta (figura 1) e a curva de fluutuabilidade (figura 2) sugere que o máximo de fluutuabilidade esteja relacionado com interação eletrostática superfície/coletor, já que sua queda em valores de pH acima do IEP é evidente. A baixa fluutuabilidade observada em valores de pH menores que 2,0 pode ser atribuída à competição entre os íons Cl^- e RSO_3^- pelos sítios superficiais positivamente carregados.

A figura 4 ilustra nitidamente o efeito ativador do complexo CaOH^+ na fluutuabilidade do berilo com sulfonato. Em pH 13, com apenas 20 mg/l do coletor já se atinge fluutuabilidade em torno de 95%.

O efeito da presença de cátions ferro III na fluutuabilidade do berilo é mostrado na figura 5. A região de máxima fluutuabilidade, em torno do pH 2,0, pode relacionar-se com a máxima concentração do hidroxocomplexo FeOH^{2+} no sistema, porém este efeito fica mascarado pelo fato do potencial zeta do berilo ser naturalmente positivo nesta região. Nos valores de pH mais elevados, o abaixamento da fluutuabilidade pode estar relacionado com a formação e estabilidade do hidróxido de ferro $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (5).

A fluutuabilidade do berilo em presença de cátions magnésio (figura 6) mostra um máximo na faixa de valores de pH entre 10,5 e 11,0 que parece relacionar-se com a presença do hidroxocomplexo MgOH^+ no sistema. A depressão no pH 12 pode ser devida à formação e estabilidade do hidróxido de magnésio (espécie neutra, de carga de superfície negativa).

Resultados de testes de microflotação de berilo com sulfonato, na presença de cátions alumínio, são mostrados na figura 7, que apresenta um máximo de fluutuabilidade em torno do pH 2 e depressão acentuada em pH 6. Com o aumento da concentração do coletor houve uma expansão da região de máxima fluutuabilidade, porém a depressão em pH 6 persistiu o que sugere ser a mesma devida à precipitação de hidróxido de alumínio.

5. Conclusões

- O berilo puro apresenta IEP em torno de pH 3, sendo as espécies H^+ e OH^- íons determinadores de potencial.

- Espécies $\text{Ca}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ e $\text{Mg}(\text{II})$ têm acentuada influência no potencial zeta do berilo. A presença de íons hidratados no

sistema tende a tornar o potencial zeta menos negativo, não ocorrendo, entretanto, a reversão do mesmo. O potencial zeta do berilo pode ser revertido devido à ação de espécies $\text{Ca}(\text{II})$ ou $\text{Fe}(\text{III})$ no sistema, possivelmente, o hidroxocomplexo CaOH^+ e o hidróxido coloidal $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, respectivamente. O primeiro hidroxocomplexo de cátion metálico tende a tornar o potencial zeta mais positivo (ou menos negativo). O potencial zeta não foi revertido devido à presença de espécies $\text{Mg}(\text{II})$ no sistema, na concentração estudada.

- O berilo apresenta máxima fluutuabilidade com sulfonato de petróleo, na ausência de ativação por cátions adicionados ao sistema, no pH 2,0. Evidências de que a interação eletrostática entre o coletor e a superfície do mineral seja importante neste sistema são apresentadas.

- Aumento significativo na fluutuabilidade do berilo com sulfonato de petróleo, na presença de cátions metálicos adicionados ao sistema, ocorre principalmente nas regiões de pH correspondentes a maior concentração do primeiro hidroxocomplexo dos referidos cátions. A formação e estabilidade de hidróxidos metálicos parecem ter efeito depressor nestes sistemas.

6. Bibliografia

1. PETKOF, B. Beryllium, Mineral facts and problems, U.S. Bureau of Mines, 1975: 137-146.
2. BATISTA, H.F. O Berílio, In: SEMANA DE ESTUDOS, 3. Ouro Preto, SICEG, 1963 p.1-18.
3. DIAS, J. Perfil analítico do berílio, Rio de Janeiro, DNPM, 1973. 20 p.
4. NEVES, J. M. Pegmatitos graníticos, Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, 1981.
5. GILKEY, M.M. Hyatt ranch pegmatite. Larimer Country, Colo, USBM Report of Investigations, 5643, 1980, 18 p.
6. MANSER, R.M. Handbook of silicate flotation, Warren Spring Laboratory, 1975. 205 p.
7. BAARSON, R.E.; RAY, C.L.; TREWEEK, H.B. Plant practice in nonmetallic mineral flotation. In: FUERSTENAU, D.W. Froth flotation 50 th anniversary volume. New York, AIME, 1962. 427-453.
8. SÁ, J.H.S. Pegmatitos litiníferos da região de Itinga-Araçuaí, Minas Gerais. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 1977. 103 p.
9. VISWANATHAN, K.V.; KARVE, V.M; SOMNAY, J. Y.; MAJUMDAR, K.K. The Role of inorganic ions in the flotation of beryl, Trans. AIME, September, 1965. p. 282-286.

10. FUERSTENAU, M.C. & PALMER, B.R. Anionic flotation of oxides and silicates. In: FUERSTENAU, M.C. Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume, 2, New York, AIME, 1976. p. 148-198.
11. LEONEL, C.M.L. Flotação de Berilo. Belo Horizonte, EEUFMG, 1983. (Tese de mestrado).
12. LOMBE, W.C. The surface chemistry of spodumene, lepidolite and ambligonite in relation to their recovery by flotation. Imperial College-Univ. of London, 1980 12 p.
13. PALMER, B.R.; GUTIERREZ, G.; FUERSTENAU, M.C. Mechanisms involved in the flotation of oxides and silicates with anionic collectors. Trans. AIME, 258: 257-60, 1975
14. FUERSTENAU, M.C. & BHAPPU, R.B. Sulfonate flotation of beryl. Trans. AIME, 224: 164-74, 1963.