

"FLOTABILIDADE DO MINERAL BERILO COM COLETORES ANIONICOS A PRESENÇA DO CATION CHUMBO"

M.L.Toren¹; A.E.C. Peres²; E. Adamian³

Estudos fundamentais sobre a flotação do mineral berilo pré-tratado com HCl e com HCl e HF com coletores tipo sulfato e sulfonato na presença do cátion chumbo foram realizados. Foi verificado que a etapa de condicionamento é significativa nos ensaios: o pré-tratamento com HCl e HF e a presença do hidróxi-complexo de chumbo têm efeito ativador na flotabilidade do mineral, enquanto o hidróxido metálico coloidal age como depressor.

"ANIONIC FLOTATION OF BERYL IN THE PRESENCE OF LEAD CATION"

The floatability of HCl and HCl/HF pretreated beryl with sulphate and sulphate collectors in the presence of lead cation was investigated. Metal hydroxi-complexes added to the system as well as the pretreatment with HCl and HF had an activating effect on the mineral while colloidal lead hydroxide acted as a depressant.

¹ Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio

² Departamento de Engenharia de Minas, UFMG

³ Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ

INTRODUÇÃO

É sabido que a presença de cátions na polpa de flotação pode provocar alterações significativas na flotabilidade de um óxi-mineral. Por outro lado, a etapa de condicionamento do mineral face a uma dada condição físico-química tem papel relevante, notadamente, em estudos fundamentais sobre as propriedades eletrocinéticas e de flotabilidade.

O presente trabalho busca analisar o efeito da presença do cátion Pb^{2+} na mobilidade eletroforética e flotabilidade do mineral berilo pré-tratado com HCl e com HCl e HF com coletores dodecil sulfato de sódio e sulfonato de petróleo de sódio.

REVISÃO DA LITERATURA

A flotação dos óxi-minerais tem sido amplamente estudada, a seu nível fundamental, visando identificar parâmetros relevantes que possam ser implementados do ponto de vista industrial. Destacam-se o efeito do pré-tratamento superficial com ácidos e bases (1,2), presença de cátions metálicos na polpa (3,4,5) e análise e desenvolvimento de coletores, depressores e outros agentes modificadores (6,7). Busca-se dessa forma um melhor entendimento da química de superfície e dos mecanismos de adsorção que regem o processo de flotação.

No caso específico do mineral berilo, várias pesquisas fundamentais foram realizadas (8,9,10,11), principalmente na década de 60. Recentemente, a China tem se preocupado com essa questão, sendo a pesquisa voltada para a presença de cátions metálicos (12,13).

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Mineral

A amostra de berilo utilizada neste trabalho foi proveniente da região de Araçuaí-MG. A caracterização por difração de raios-x e análise química revelou elevada pureza do mineral (11,50% BeO). Após fragmentação e classificação granulométrica, a seco, obteve-se as frações - 20 μ + 104 μ e -74 μ + 44 μ utilizadas, respectivamente, para os ensaios de microflotação em tubo de Hallimond e estudos de potencial zeta. Em etapa seguinte, foram separadas três aliquotas de cada fração granulométrica, as quais, de acordo com o pré-tratamento foram denominadas:

- a) berilo não tratado
- b) berilo pré-tratado com HCl
- c) berilo pré-tratado com HCl e HF

O pré-tratamento consistiu na lavagem do mineral com HCl, a frio, na razão de 30 ml/g de berilo durante 30 minutos num bequer de vidro, utilizando-se um agitador magnético. Em seguida, executou-se lavagem exaustiva do mineral com água destilada e deionizada, sendo a amostra secada, a peso constante, em estufa a 60°C. Na amostra pré-tratada com HCl, retirou-se uma aliquota que foi tratada com HF concentrado, em becher de polipropileno, segundo procedimento semelhante ao descrito com HCl.

Reagentes

Ácido clorídrico e hidróxido de potássio, de pureza analítica, foram utilizados para o controle do pH. Como eletrólito indiferente foi empregado o cloreto de potássio e no estudo do cátion chumbo, cloreto de chumbo (PbCl₂), ambos de

pureza analítica. Coletores aniônicos dodecil sulfato de sódio (95% substância ativa) e sulfonato de petróleo de sódio (58,5% substância ativa) (PM= 457 a 460) foram utilizadas nos ensaios de microflotação.

No caso específico do pré-tratamento do berilo ácidos clorídrico e fluorídrico foram utilizados, todos de pureza analítica.

Água destilada e deionizada foi empregada no preparo de todas as soluções. Solução sulfocrômica foi utilizada na lavagem de toda a vidraria.

Método Experimental

A análise do potencial zeta do mineral foi realizado em unidade Rank Brothers Mark II em montagem com célula plana e eletrodos de paládio. Os testes de microflotação foram realizados em tubo de Hallimond modificado.

A descrição das unidades experimentais e da metodologia é descrita detalhadamente por Torem (14).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta os resultados das medidas de potencial zeta em função do pH na presença de 10^{-3} M de KCl. Verifica-se que o valor do ponto isoelétrico (PIE) do mineral não tratado encontra-se em torno de pH 2,7. O pré-tratamento com HCl deslocou o valor do PIE para 2,3 enquanto que o pré-tratamento com HCl e HF deslocou o PIE para um valor correspondente a pH em torno de 3,7. A discussão sobre esse efeito já foi amplamente debatido em (15). A figura 2 mostra as curvas de potencial zeta em função do pH, obtidas para o mineral pré-tratado com HCl e com HCl-HF na presença de 10^{-3} M de $PbCl_2$. Verifica-se que, para ambos os pré-

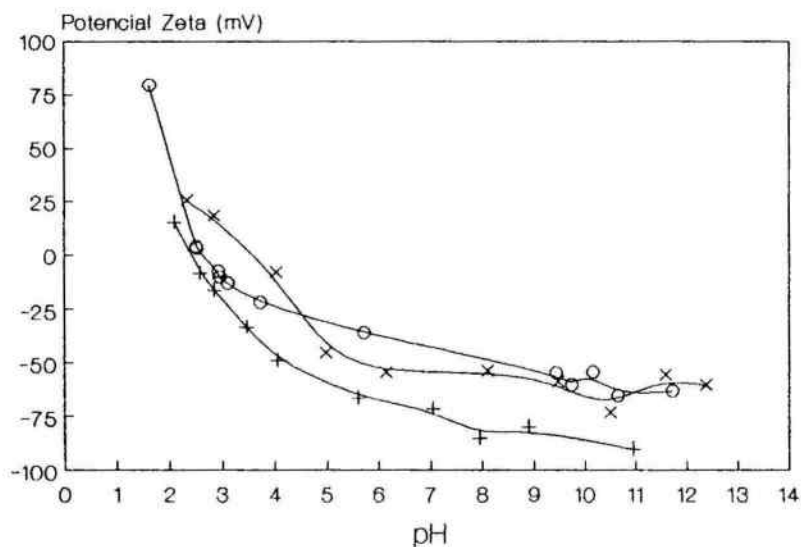


Figura 1 - Variação do potencial zeta em função do pH na presença de eletrólito indiferente para o mineral berilo (o não tratado, + pré-tratado com HCl, x pré-tratado com HCl e HF).

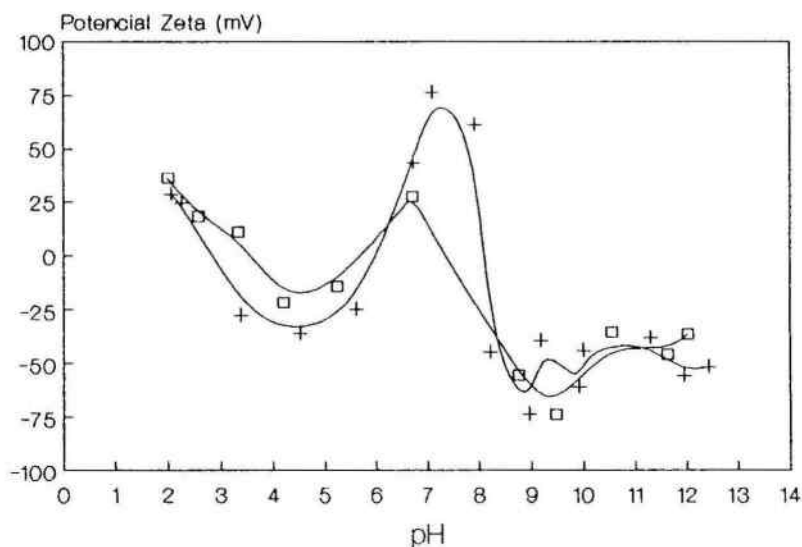


Figura 2 - Variação do potencial zeta em função do pH na presença de 10^{-4} M de $PbCl_2$ para o mineral serilo (+ pré-tratado com HCl, □ pré-tratado com HCl e HF).

tratamentos, o potencial zeta se anulou em três valores de pH, respectivamente em torno de 2,8, 6,0 e 8,2 para o mineral tratado com HCl em torno de 3,6, 5,8 e 7,4 para o mineral tratado com HCl e HF. A primeira reversão de carga está relacionada ao PIE do berilo.

Analisando o diagrama de distribuição de espécies para o Pb^{2+} (Figura 3), verifica-se que entre $pH=6,0$ e $pH=10,5$ ocorre a predominância do hidróxido-complexo de chumbo, $PbOH^+$. Desta forma, a segunda reversão de potencial ocorrido para o berilo pré-tratado com HCl ou com HCl e HF deve estar relacionado à adsorção específica do $PbOH^+$ na superfície mineral. Entretanto, surpreendentemente, a terceira reversão de potencial ocorreu em valores de pH onde a predominância do $PbOH^+$ é bastante significativa. Ainda, durante os ensaios verificou-se que a solução contendo o mineral na presença de cátion Pb^{2+} turvou bastante na faixa de pH entre 7,0 e 10,9. Diante desses fatos, realizou-se um ensaio para determinação do potencial zeta, onde se alterou a maneira de condicionamento do mineral. Preparou-se uma solução $10^{-3}M$ de $PbCl_2$, regulando-se o pH desta num valor inicial em torno de 2,0. Em seguida, adicionou-se o mineral à solução e condicionou-se o sistema continuamente de maneira que, a cada 20 minutos, era retirada uma alíquota da suspensão para determinação do potencial zeta num valor de pH determinado. Ressalta-se que, após a retirada de cada alíquota da suspensão, o pH desta era ajustado para um valor mais elevado, buscando-se assim uma condição de adsorção mais homogênea de espécies contendo Pb^{2+} sobre a superfície mineral. A Figura 4 apresenta a variação do potencial zeta em função do pH nas condições descritas anteriormente para o mineral pré-tratado com HCl. Nesta situação verifica-se que até $pH=6,0$, o comportamento do berilo é

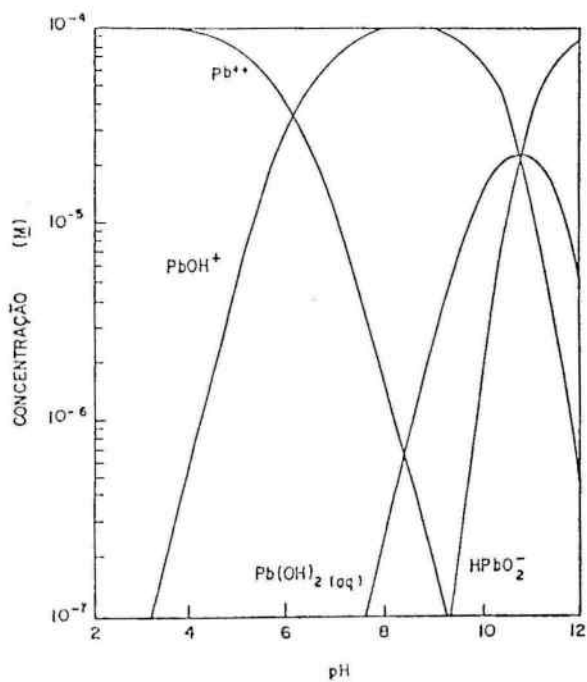


Figura 3 - Diagrama de distribuição de espécies para o Pb^{2+} .
Concentração de 10^{-4} M de $PbCl_2$ (após pl).

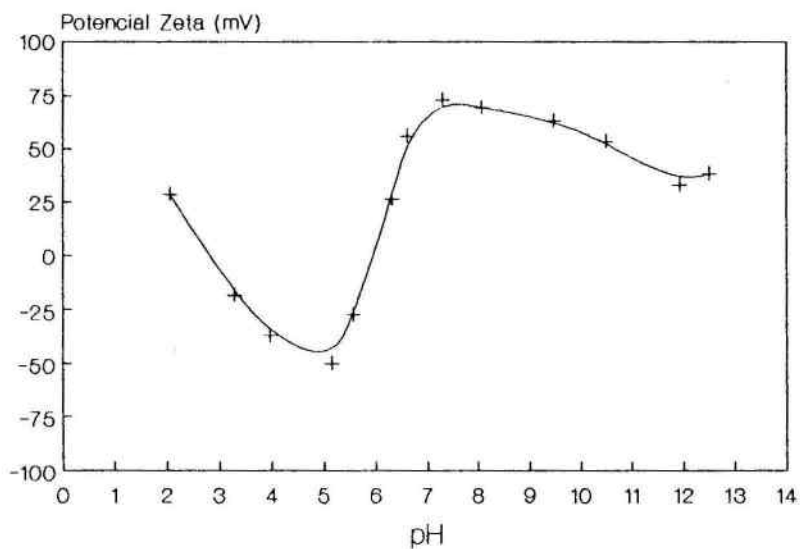


Figura 4 - Variação do potencial zeta em função do pH na presença de $10^{-2}M$ de $PbCl_2$ para o mineral berilo pré-tratado com HCl (condicionamento contínuo).

semelhante ao apresentado na Figura 2. A partir desse valor, observa-se que a tendência a uma possível reversão não ocorre e que o potencial zeta se mantém positivo porém decrescente em módulo até pH em torno de 10,5, sugerindo, então, uma estabilização até pH em torno de 12,5. Desta maneira pode-se afirmar que os potenciais positivos obtidos na faixa de pH entre 6,0 e 10,5 estão relacionados à adsorção específica do $PbOH^+$ na superfície mineral. A tendência à estabilização do pH até o valor de 12,5 (limite operacional de medição) pode estar relacionada à adsorção do $Pb(OH)_2$ carregado positivamente na superfície do mineral, impedindo uma possível reversão do potencial zeta.

Para fins comparativos, é apresentada a Figura 5 que mostra a flotabilidade do berilo com o dodecil sulfato de sódio e sulfonato de petróleo de sódio. verifica-se que o pré-tratamento com HCl e HF promove significativa ativação quando comparado ao pré-tratamento com HCl apenas. A discussão detalhada sobre o efeito dos pré-tratamentos se encontra em (16).

A Figura 6 retrata a flotabilidade do berilo em função do pH na presença de $10^{-4} M$ de $PbCl_2$. A análise simultânea das curvas de flotabilidade e potencial zeta (Figuras 2 e 4) para o mineral pré-tratado com HCl indica que o mecanismo de adsorção dos coletores, para valores de pH inferiores ao PIE, deve ser de origem eletrostática. Verifica-se que, a partir de pH= 6,5, a flotabilidade sofre repentina elevação, mantendo-se num patamar de ordem de 95% até pH= 11,3, onde ocorre queda acentuada da flotabilidade. Observando-se o diagrama de distribuição da Figura 3, a espécie predominante na faixa de pH considerada é o hidróxido-complexo $PbOH^+$; desta forma, a alta flotabilidade observada deve estar relacionada à adsorção específica inicial desse hidro-complexo na superfície mineral, seguida da adsorção

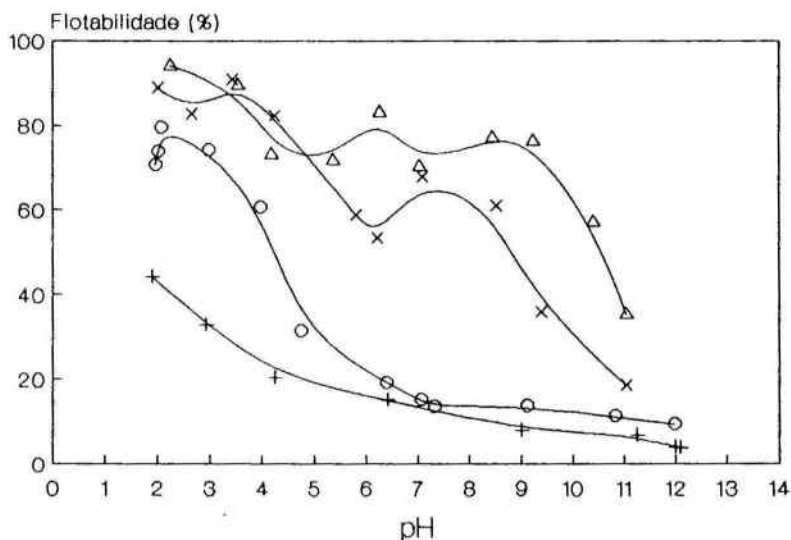


Figura 5 - Flotabilidade de berilo em função do pH com coletores dodecil sulfato de sódio (DSS) e sulfonato de petróleo de sódio (SPS) (+pré-tratado com HCl - $5,0 \times 10^{-2}$ M DSS, x pré-tratado com HCl e HF - $5,0 \times 10^{-2}$ M DSS, o pré-tratado com HCl - $1,5 \times 10^{-2}$ M SPS, △ pré-tratado HCl e HF - $1,5 \times 10^{-2}$ M SPS.

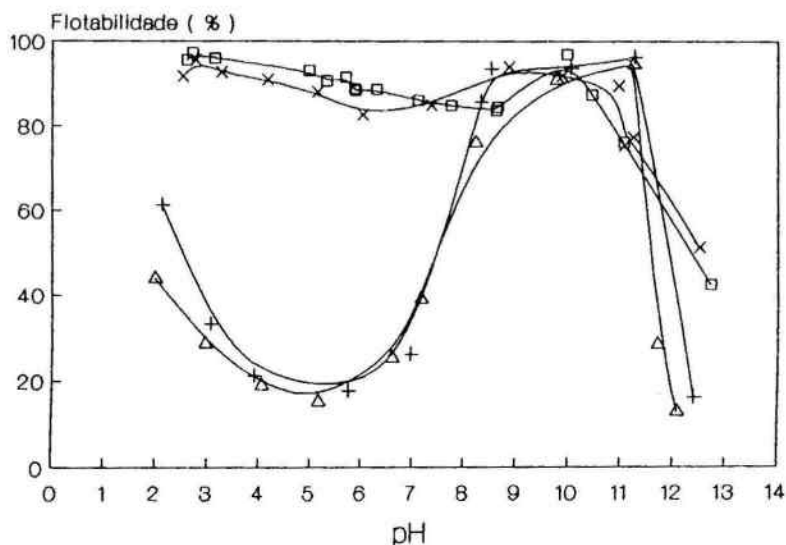


Figura 5 - Flotabilidade de berilo em função do pH com coletores dodecil sulfato de sódio (DSS) e sulfonato de petróleo de sódio (SPS) na presença de 10^{-2} M de $PbCl_2$. (Δ pré-tratado com HCl - $5,0 \times 10^{-2}$ M DSS. □ pré-tratado com HCl e HF - $5,0 \times 10^{-2}$ M DSS, + pré-tratado com HCl - $1,5 \times 10^{-2}$ M SPS, x pré-tratado com HCl e HF - $1,5 \times 10^{-2}$ M SPS).

dos íons RSO_3^- e RSO_4^- nesses sítios.

A flotabilidade do berilo pré-tratado com HCl e HF foi alta ao longo de praticamente toda a faixa de pH estudada. Esse fenômeno reitera a hipótese de que ocorra um mecanismo de adsorção específica entre os íons coletores e os sítios ativos da superfície mineral. Ainda assim, o efeito da presença do hidróxido-complexo de chumbo é verificado na faixa de pH citada anteriormente, através de modesta elevação da flotabilidade conforme indicado na Figura 6. Possivelmente, a utilização de concentrações inferiores de coletor permitiriam identificar mais claramente a ação do PbOH^+ sobre a flotabilidade do mineral. A depressão do berilo a partir de $\text{pH} = 11$ deve estar relacionada à formação do hidróxido de chumbo, Pb(OH)_2 e do complexo HPbO_2^- .

CONCLUSOES

- 1. O pré-tratamento superficial afeta significativamente o ponto isoelétrico do mineral berilo.
- 2. O pré-tratamento superficial com HCl e HF promove ativação do mineral quando da flotação com dodecil sulfonato de sódio e sulfonato de petróleo de sódio.
- 3. A presença do cátion Pb^{2+} afeta as curvas de potencial zeta e da flotabilidade do mineral.
- 4. A falta de uma eventual padronização na forma de preparação de amostras minerais e realização de ensaios fundamentais relacionados à mobilidade eletroforética e microflotação exige uma análise criteriosa dos resultados obtidos.

REFERENCIAS

- (1) Kulkarni, R.D.; Somasundaran, P., Effect of Pretreatment on Electrokinetic Properties of Quartz, *Int. Journal Mineral Processing*, 4, 1977: 89-98
- (2) Smith, R.W.; Trivardi, N., Variation of Point of Zero Charge of Oxide Minerals as a Function of Aging Time in Water, *Trans. AIME*, 255, 1974: 69-74
- (3) Fuerstenau, D.W.; Fuerstenau, M.C., The Flotation of Oxide and Silicate Minerals. In: King, R.P., *Principles of Flotation*, Johannesburg, South African Inst. Mining Metall., 1982: 109-158
- (4) Fuerstenau, M.C., Role of Metal Ion Hydrolysis in Oxide and Silicate Flotation Systems, In: Somasundaran P.; Grieves, R. B., *Advances in Interfacial Phenomena of Particulate Solution Gas System; Applications to Flotation Research*, New York, AIChE, 1975: 16-23
- (5) Fuerstenau, M.C., Valdivieso, A.L., Fuerstenau, D.W., Role of Hydrolyzed Cations in the Natural Hydrophobicity of Talc, *Int. Journal Min. Proc.*, 23, 1988: 161-170
- (6) Glembotski, A.V., Frolov, Y.G. Mechanisms of Collector Attachment to Mineral Surfaces During Flotation, *Soviet J. Non-Ferrous Met.*, 918, 1978: 111-115
- (7) Zadorozhnaya, F.I. Effect of Fluoride Ions on the Selectivity of the Flotation of Aluminosilicates and Quartz, *Miner. Syrva*, 1977: 17-26
- (8) Moir, N.D., Stevens, J.R., Studies Relating to the Flotation of Beryl, *Trans. Inst. Mining Metall.* section C, 1964: 373-374
- (9) Nutt, C.W., Bromley, K., Kemp, M., Conditions for the Flotation of Beryl - Parts I and II, *Trans. Inst. Mining Metall.* section C, 1963: 793-815.
- (10) Fuerstenau, M.C., Bhappu, R.B. Sulfonate Flotation of Beryl, *Trans. AIME*, 224, 1963: 164-174
- (11) Lai, R.W., Smith, R.W., Flotation of Beryl, Spodumene and Quartz With Anionic Collectors in the Absence of Multivalent Metal Activators, *Trans. AIME*, 235, 392-395
- (12) Weizhi, Z., Flotation of Spodumene and its Separation From Beryl in Froth, *Acta Metallurgica Sinica*, 1982, 18(4), 4463-471
- (13) Weizhi, Z., Selective Flotation of Beryl and its Separation from Spodumene, *Acta Metallurgica Sinica*, 1980, 16(3), 29-262
- (14) Torem, M.L., Mecanismos de Flotação de Berilo. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 1989, 205 p.

- (15) Torem, M.L., Peres, A.E.C., Adamian, R., Junior, A.C.M., Determinação do Potencial Zeta do Mineral Berilo na Ausência/Presença de Cátions Metálicos. XIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, 1990: 391-400
- (16) Torem, M.L., Peres, A.E.C., Adamian, R., Flotabilidade de Berilo na Presença de Alguns Cátions Metálicos XIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, 1990: 461-461