

Flutuabilidade seletiva no sistema berilo -fluorita

Alberto Antônio de Faria *
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 Metalúrgico, Pesquisador da
Fundação Centro Tecnológico de Minas
Gerais/CETEC

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

Resumo

O berilo é o mineral responsável pelo fornecimento da maior parte do berílio utilizado pelo homem. Na sua aplicação a contaminação dos concentrados por cálcio é indesejável. Quando o berilo ocorre associado à fluorita faz-se necessária a separação dos dois minerais.

Estudos de microflutuação em tubo Hallimond, utilizando amina e sulfonato de petróleo como coletor, foram realizados para o berilo e para a fluorita.

A partir dos resultados obtidos nos testes de microflutuação foram determinadas

condições em que uma flutuação seletiva fosse possível.

Foram realizados testes em escala de bancada com as condições sugeridas, onde se estudou também a influência do tempo de coleta na seletividade do processo.

Os resultados dos testes de microflutuação sugeriram como melhor opção quanto à seletividade, a utilização de sulfonato como coletor numa faixa de pH compreendida entre 5 e 8.

Os testes de flutuação em escala de bancada mostraram que os minerais berilo e fluorita podem ser apenas separados utilizando sulfonato como coletor, e que o tempo de coleta deve ser baixo.

1. Introdução

As grandes reservas brasileiras de berilo e as importantes aplicações industriais do berílio justificam a realização de estudos visando ao aproveitamento racional dos depósitos localizados em Minas Gerais e no nordeste do País.

O berílio é um metal muito leve, com densidade 1,85, e sua adição ao cobre ou alumínio produz ligas com melhores características físicas, aumentando a dureza e condutividade elétrica. Na forma de metal, o berílio é utilizado em janelas de tubos de raios X, lâmpadas fluorescentes e de neon, núcleos de resistência e em cerâmica. As ligas contendo berílio não produzem fagulhas por atrito, tornando-as muito apropriadas para equipamentos destinados ao manuseio de explosivos e combustíveis. Também pelas suas características refratárias e de grande resistência a altas temperaturas tornou-se precioso na indústria de aviões supersônicos, mísseis e espaçonaves, sendo usado não só no revestimento das naves, como também de seus elementos estruturais, nos freios, nas lâminas de compressores dos motores a jato e ainda como aditivo nos combustíveis de determinados foguetes (1).

A maior fonte comercial de berílio é o mineral berilo ($3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), sendo que usualmente os seus concentrados possuem teor mínimo de

10% de BeO . Os recursos comerciais do berílio são oriundos de pegmatitos graníticos heterogêneos, onde o mineral ocorre em zonas de enriquecimento no preenchimento de fraturas. Existem no entanto depósitos não pegmatíticos, onde o berilo se encontra associado a outros minerais, tais como: fluorita, scheelita, pirita e outros minerais em calcário (1).

A presença de cálcio nos concentrados de berilo dificulta consideravelmente os processos de extração do metal (método do fluoreto, dos sulfatos e da fusão por fluxos), uma vez que em etapas posteriores destes ocorrerá a precipitação de compostos de cálcio de difícil separação.

Apesar dos teores de fluorita associados ao berilo, nos pegmatitos graníticos, serem geralmente baixos, na flutuação com sulfonato a fluorita acompanha o berilo, podendo atingir níveis inaceitáveis nos concentrados produzidos.

O presente trabalho tem como objetivo a redução do teor de fluorita em concentrados de berilo. Foram realizados com esta finalidade estudos de microflutuação em Tubo Hallimond e testes em escala de bancada.

2. Revisão da literatura

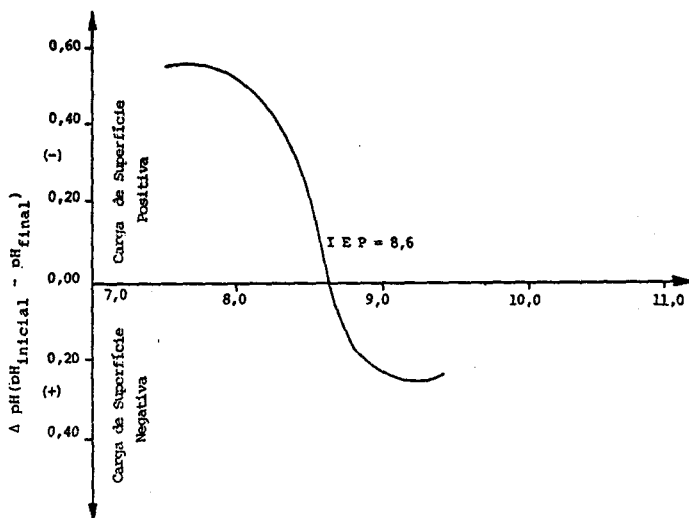
Existem evidências de que a carga de superfície dos minerais berilo e fluorita é

importante no que se refere à separação dos minerais por flutuação seletiva.

Vários métodos têm sido empregados para determinar a natureza da carga elétrica de superfície de minerais em suspensão aquosa: medidas diretas de adsorção de íons determinadores de potencial, estudos de coagulação, métodos eletrocinéticos e outros.

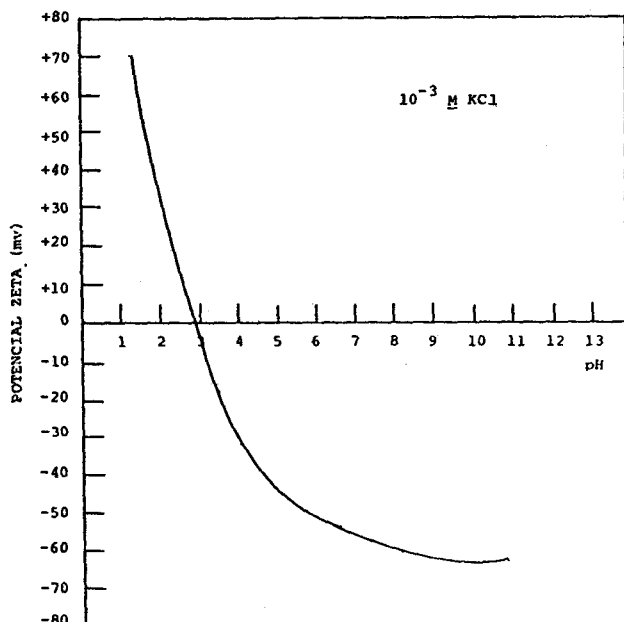
Moreira (2) determinou o IEP da fluorita em pH = 8,6 (Fig.1), utilizando a técnica de Roberts e Mular, Leonel (3) utilizando o método eletrocinético determinou o IEP do berilo em pH = 3 (Fig.2).

Figura 1 - Determinação da natureza da carga elétrica de superfície da fluorita



Fonte: Referência (2)

Figura 2 - Curva do potencial zeta em função do pH para o mineral berilo



Fonte: referência (3)

A flutuação do berilo é um processo que já foi bastante estudado sendo que diferentes processos de concentração deste mineral já foram propostos na literatura (3). A escolha do processo a ser utilizado depende de vários fatores, dentre os quais são considerados de

maior importância a composição mineralógica do minério, os produtos a serem obtidos e as especificações exigidas dos concentrados (4).

Os coletores comumente empregados na flutuação de óxidos e silicatos, e mais especialmente na flutuação do berilo, são compostos ionizáveis não-tio de cadeia longa. O processo é altamente dependente do pH, apresentando evidências de que o mecanismo de adsorção é primariamente eletrostático (3).

Segundo Fuerstenau e colaboradores, a flutuação do berilo com sulfonato de petróleo (5), na ausência de ativação por cátions metálicos, é possível somente em valores de pH abaixo daquele correspondente ao IEP do mineral.

O mecanismo de adsorção do coletor seria aquele correspondente à teoria da adsorção iônica ou de formação de hemi-micelas, atribuído a Gaudin e Fuerstenau (6).

Na flutuação do berilo com sulfonato de petróleo, pode ocorrer ativação por cátions metálicos. Os fenômenos básicos responsáveis pela flutuação do berilo, sob condições de ativação por cátions metálicos, são a hidrólise dos íons do metal e a precipitação de sulfonato de petróleo (5). Fuerstenau e Bhappu (7) sugeriram dois mecanismos para a adsorção do sulfonato na presença de cátions metálicos:

- i) precipitação do sulfonato metálico, o qual englobaria o primeiro hidrox-complexo do cátion metálico presente no sistema. Este precipitado seria posteriormente adsorvido na superfície do mineral através de ligação de hidrogênio;
- ii) adsorção do íon sulfonato em sítios superficiais onde tenha ocorrido ativação devido à adsorção específica de hidrox-complexo metálico, somente na presença de sulfonato precipitado.

O íon Ca^{+2} , por exemplo, aumenta significativamente a flutuabilidade do berilo para valores de pH superiores a 9, sendo que para pH = 13 a flutuabilidade do mineral é da ordem de 95% (3).

Os problemas relativos à flutuação de berilo com coletores aniônicos, e mais especificamente com sulfonatos de petróleo, dizem respeito às baixas recuperações e contaminação dos concentrados obtidos, principalmente, por minerais de lítio e minerais portadores de ferro.

A fluorita pertence à classe dos minerais denominada "tipo sal", que se caracterizam por possuírem uma razoável solubilidade, menor que a de minerais como a halita e a silvita, mas bastante superior à maioria dos minerais óxidos e silicatos (8).

As propriedades de solubilidade dos minerais são importantes sob o ponto de vista de flutuação por causa de seu papel na determinação da composição química da fase aquosa e das características da carga superficial da interface. Quando um sal está em contato com água, espécies químicas desta se transferirão para ele até que os potenciais químicos no sólido e na solução sejam iguais. Uma vez que os potenciais químicos de várias espécies presentes na solução e no sólido são afetados por um

grande número de fatores, como a energia de superfície, grau de hidratação, formação e presença de outros componentes no sólido ou na solução, a solubilidade dos sais varia frequentemente numa grande faixa de valores. Por outro lado, o conhecimento da solubilidade é também influenciado pela tendência de certas espécies sofrerem reações de hidrólise (8).

A solubilidade depende, então, dos íons presentes no sistema e a existência de impurezas varia consideravelmente a solubilidade dos minerais "tipo sal".

No caso da fluorita, sua solubilidade varia quando se modifica o tipo de álcalis utilizado para ajuste de pH.

Estes detalhes são de particular relevância para o estudo da química da flutuação dos minerais "tipo sal", uma vez que um grande número de íons que são estranhos no mineral podem estar presentes na solução, provenientes da água utilizada e/ou da composição mineralógica do minério. Espécies químicas que estão presentes no mineral como substituições isomórficas, ou que são constituintes de outros minerais do minério, podem-se dissolver na água e afetar as propriedades físico-químicas do sistema (8). A adsorção de reagentes pela fluorita é discutida a seguir.

Dobias et alli (9) estudaram as características de adsorção do dodecilsulfato de sódio, dodecilsulfonato de sódio e de aminas primárias e quaternárias na fluorita e concluíram que enquanto os surfatantes aniônicos são adsorvidos através de sua interação com os cátions superficiais do cristal, através de adsorção específica na camada de Stern, os coletores catiônicos são adsorvidos essencialmente nos sítios negativos da superfície por mecanismo eletrostático.

A formação de sais entre os cátions superficiais do mineral e alquilsulfatos e sulfonatos já foi proposta por um grande número de pesquisadores, como o mecanismo responsável pela adsorção de coletores nos minerais "tipo sal" (9).

Belash e Pugina (9) observaram que a adição de silicato de sódio possui uma eficiente ação depressora na fluorita. No entanto, a presença de sais de alumínio reduz significativamente a ação do silicato como depressor (10).

A flutuação seletiva entre fluorita e silicatos pode ser feita com a utilização de ácidos graxos como coletor na presença de carbonato de sódio adicionado para que se possa conseguir o nível desejado de alcalinidade, e com a adição de silicato de sódio que é acrescentado para prevenir a ativação do quartzo pela presença de cátions multivalentes na água (10).

3. Materiais e métodos experimentais

3.1. Testes de microflutuação

Os critérios de flutuabilidade atualmente aceitos como indicadores do comportamento das

superfícies minerais são baseadas em testes de microflutuação, também chamados de flutuação em pequena escala. Estes testes são indicadores do grau de hidrofobicidade dos minerais, sendo eficientes na investigação da interação entre minerais puros e reagentes específicos (11).

Os testes de microflutuação foram realizados em tubo Hallimond utilizando-se o procedimento experimental descrito por Leonel (3).

As amostras de berilo utilizadas nos testes são procedentes de Araçuaí-MG e as de fluorita de Itaboraí-RJ. Os resultados das análises químicas dos minerais utilizados são mostrados na Tabela I.

Tabela 1 - Análise química das amostras utilizadas

DOSAGEM (%)	AMOSTRA	
	FLUORITA	BERILO
BeO		12,80
SiO ₂	0,94	64,66
Fe ₂ O ₃		0,96
ZnO		0,051
CaO	58,00	0,042
Mo		27,47 ppm
Al ₂ O ₃	1,28	18,67
K ₂ O		0,085
NO ₂ O		0,0147
F	39,35	
PF	0,37	

Foram utilizados os seguintes reagentes:

- coletor aniônico = amina HOE F 2792
- coletor catiônico = sulfonato de petróleo Hoechst
- controladores de pH = NaOH e HCl

3.2. Testes de flutuação em escala de bancada

Os testes foram realizados com o objetivo de se estudar o comportamento dos minerais, nas condições sugeridas pelos testes de microflutuação, em células de flutuação. Foram utilizadas como alimentação misturas sintéticas de berilo e de fluorita.

As amostras minerais utilizadas são da mesma procedência daquelas empregadas nos testes de microflutuação.

Os reagentes utilizados são os mesmos dos testes de microflutuação, acrescidos do espumante óleo de pinho, produzido pela Merck.

O material utilizado nos testes foi bitolado entre 65 e 235 mesh Tyler, com uma porcentagem de sólidos de 10%. A célula foi operada com uma rotação de 1.200 rpm.

A mistura sintética utilizada como alimentação foi composta da seguinte forma:

20% da amostra de fluorita
80% da amostra de berilo,

sendo que sua composição, em termos dos minerais berilo e fluorita é a seguinte:

18,94% de fluorita
81,06% de berilo

4. Resultados e discussão

4.1. Testes de microflutuação

Os testes de microflutuação em tubo Hallimond foram realizados com o objetivo de estudar a interação entre os minerais fluorita e berilo e coletores do tipo catiônico (amina) e aniônico (sulfonato de petróleo).

4.1.1. Flutuabilidade do Berilo

A figura 3 mostra os resultados obtidos nos testes de microflutuação do berilo utilizando como coletor uma amina primária na concentração de 4,7 mg/l. Observa-se a baixa flutuabilidade do mineral para baixos valores de pH, sendo que esta aumenta à medida que o pH sobe, possuindo um aumento significativo (inclinação da curva) a partir de valores próximos do IEP do berilo ($3 < \text{pH} < 3,5$). A brusca queda na flutuabilidade do berilo a partir do $\text{pH} = 11$ é dita estar relacionada com o decréscimo da quantidade da espécie iônica do coletor no sistema. A adsorção da amina pelo berilo pode ser explicada através da teoria da adsorção iônica ou da formação de hemi-micelas, tendo evidências em favor desta última (3).

Os resultados obtidos nos testes de microflutuação utilizando sulfonato de petróleo comercial (4,7 mg/l) são mostrados na figura 3.

Observa-se que a região de máxima flutuabilidade situa-se em valores de pH inferiores ao do IEP do berilo, sendo que acima deste pH a flutuabilidade é praticamente nula. O mecanismo de adsorção do coletor é também correspondente à teoria da adsorção iônica ou da formação de hemi-micelas (6).

A figura 3 confirma esta afirmação, uma vez que o coletor catiônico atua em valores de pH inferiores ao do IEP do mineral e o aniônico em valores de pH superiores ao do IEP do mineral.

4.1.2. Flutuabilidade da Fluorita

A figura 4 mostra os resultados obtidos nos testes de microflutuação utilizando como coletor a amina (4,7 mg/l). Observa-se que ocorre uma boa flutuabilidade em toda a faixa de pH, sendo que a curva obtida possui um mínimo que está localizado na região do

Figura 3 - Flutuabilidade do berilo com coletor aniônico e catiônico

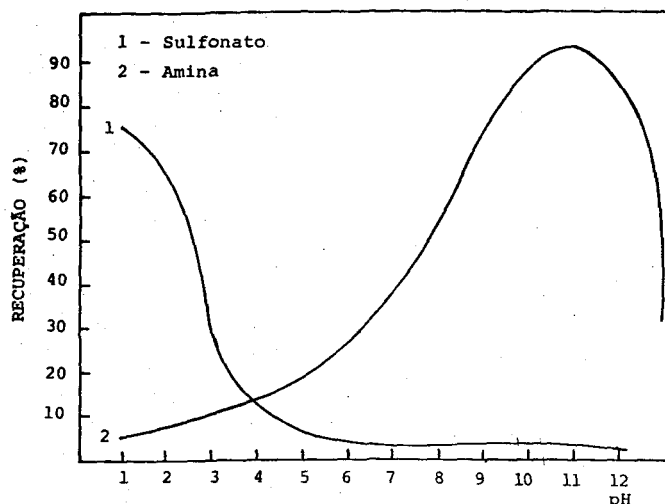
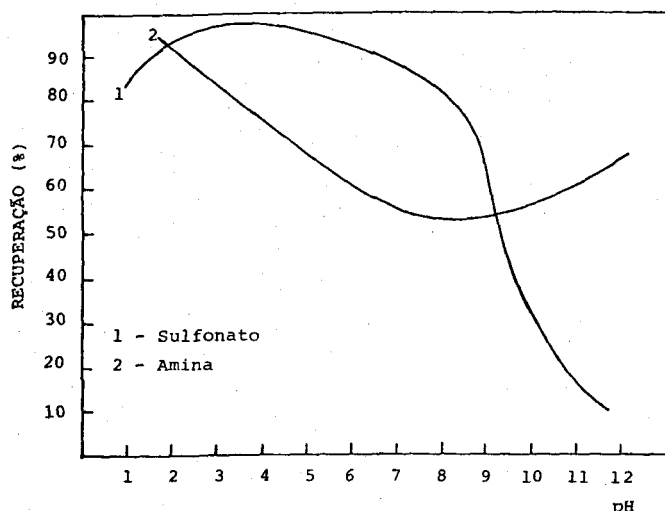


Figura 4 - Flutuabilidade da fluorita com coletor aniônico e catiônico



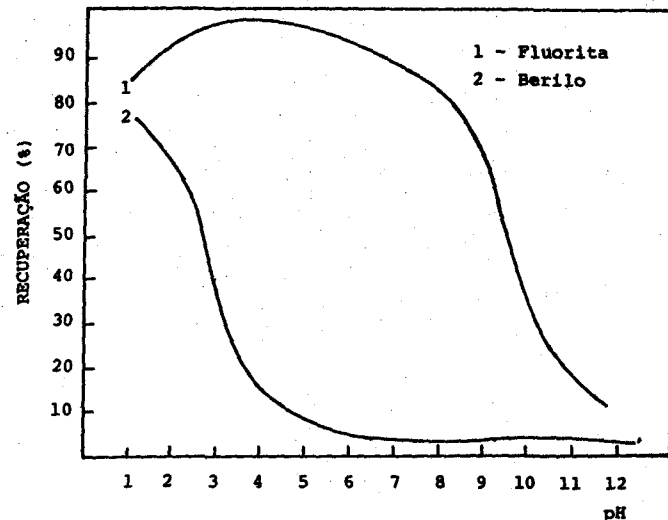
IEP da fluorita, e é crescente para valores abaixo e acima deste. O que faz supor a existência de um outro mecanismo de adsorção, que não o da adsorção iônica. Moreira (2) sugere que o coletor é adsorvido na superfície do mineral, parte como íon contrário na dupla camada elétrica (teoria da adsorção iônica) e parte segundo outros mecanismos (teoria da solubilidade ou como moléculas neutras).

Os resultados obtidos utilizando-se sulfonato (4,7 mg/l) como coletor, são mostrados na figura 4. A curva obtida apresenta uma região de máxima flutuabilidade numa faixa de pH que se situa abaixo do IEP do mineral, e esta cai bruscamente para valores de pH próximos ao IEP e é muito baixa na região de pH mais alcalinos. A flutuabilidade também cai para valores de pH muito baixos (2), e esta queda pode ser atribuída à competição dos íons Cl^- provenientes da dissociação do HCl , e dos íons RSO_3^- do coletor pelos sítios superficiais positivamente carregados (6).

Pela análise da figura 4 pode-se observar que a adsorção do sulfonato pode ser explicada pela teoria da adsorção iônica (atua para valores de pH inferiores ao do IEP), o que não pode ser dito em relação a adsorção da

amina, que possui um comportamento ambíguo, sugerindo a existência de outros mecanismos de atuação de coletores na fluorita.

Figura 6 - Flutuabilidade da fluorita e berilo utilizando sulfonato como coletor



entre as recuperações dos dois minerais; por outro lado tem-se uma economia no consumo de reagentes controladores (NaOH, HCl), pois o pH natural da polpa mineralizada é ligeiramente básico.

Baseando-se nestes argumentos optou-se pela flutuação aniônica utilizando como coletor o sulfonato de petróleo.

Foram então realizados testes de flutuabilidade com o berilo e fluorita em três níveis de pH (5,0, 6,5 e 8,0), e para diversos valores de concentração do coletor.

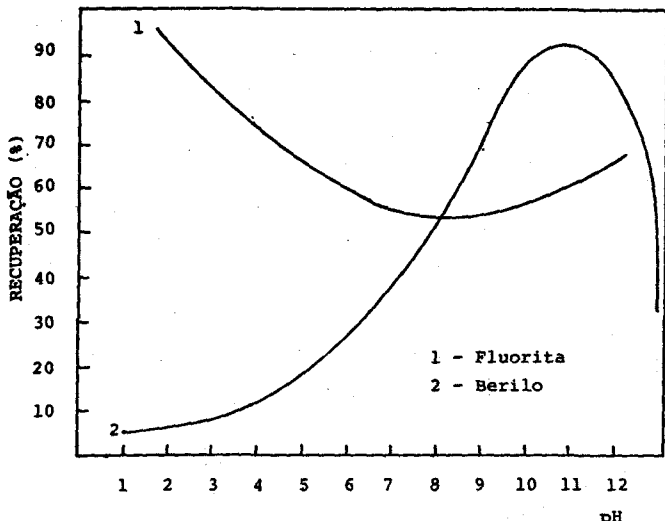
Os resultados obtidos são mostrados nas figuras 7 (pH=5), 8 (pH=6,5) e 9 (pH=8,0), das quais pode-se concluir que a seletividade é garantida na faixa de pH estudada e que uma concentração de 7,5 mg/l possibilita a obtenção de um produto flutuado com alta recuperação de fluorita (>90%) e baixa de berilo (aproximadamente 5%). Evidentemente, que num sistema formado pelos dois minerais, este comportamento deverá ser ligeiramente modificado.

4.1.3. Variação da Flutuabilidade com a Concentração do Reagente

As figuras 5 e 6, obtidas pela combinação das figuras 3 e 4 fornecem as faixas de pH em que uma flutuação seletiva seria possível:

- a) utilizando amina como coletor:
 - flutuar a fluorita em valores de pH inferiores a 3;
 - flutuar a fluorita em valores de pH superiores a 12,5;
- b) utilizando sulfonato como coletor:
 - flutuar a fluorita numa faixa de pH compreendida entre 4 e 9.

Figura 5 - Flutuabilidade da fluorita e berilo utilizando amina como coletor



Destas alternativas a que se apresenta com maior viabilidade é a última, pois pode-se trabalhar numa faixa de pH razoavelmente larga, na qual pequenas variações no valor deste não alteram significativamente a razão

Figura 7 - Flutuabilidade da fluorita e do berilo para diferentes concentrações de sulfonato de petróleo em pH = 5

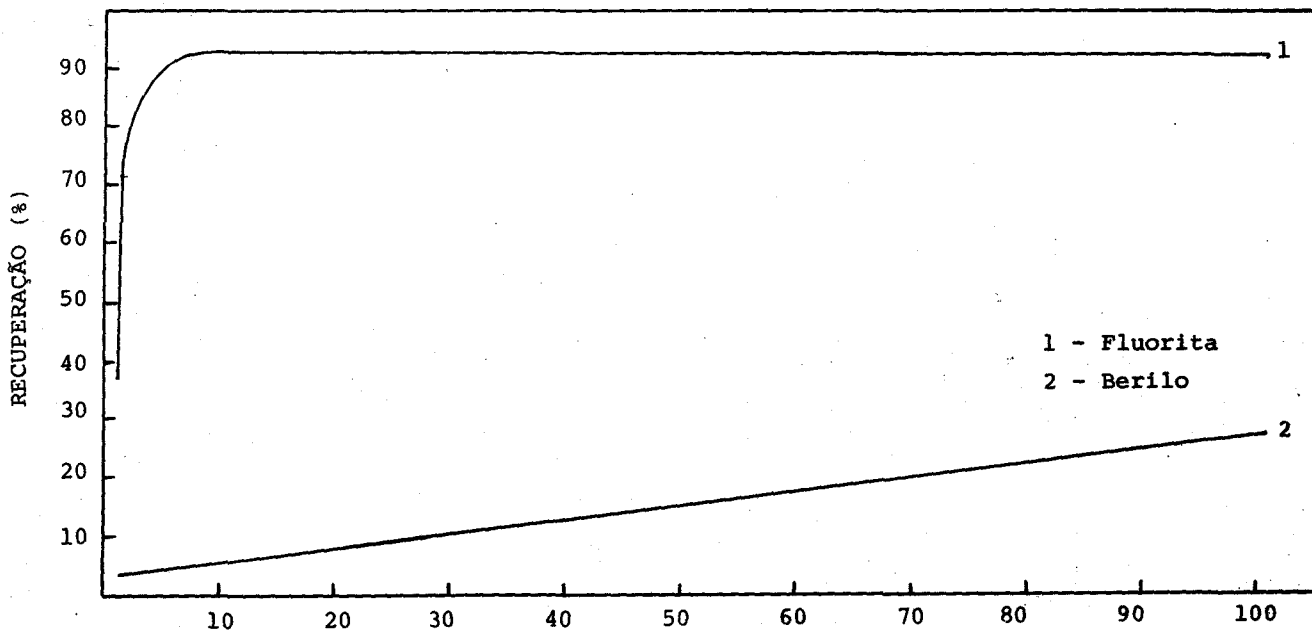


Figura 8 - Flutuabilidade da fluorita e do berilo para diferentes concentrações de sulfonato de petróleo em pH = 6,5

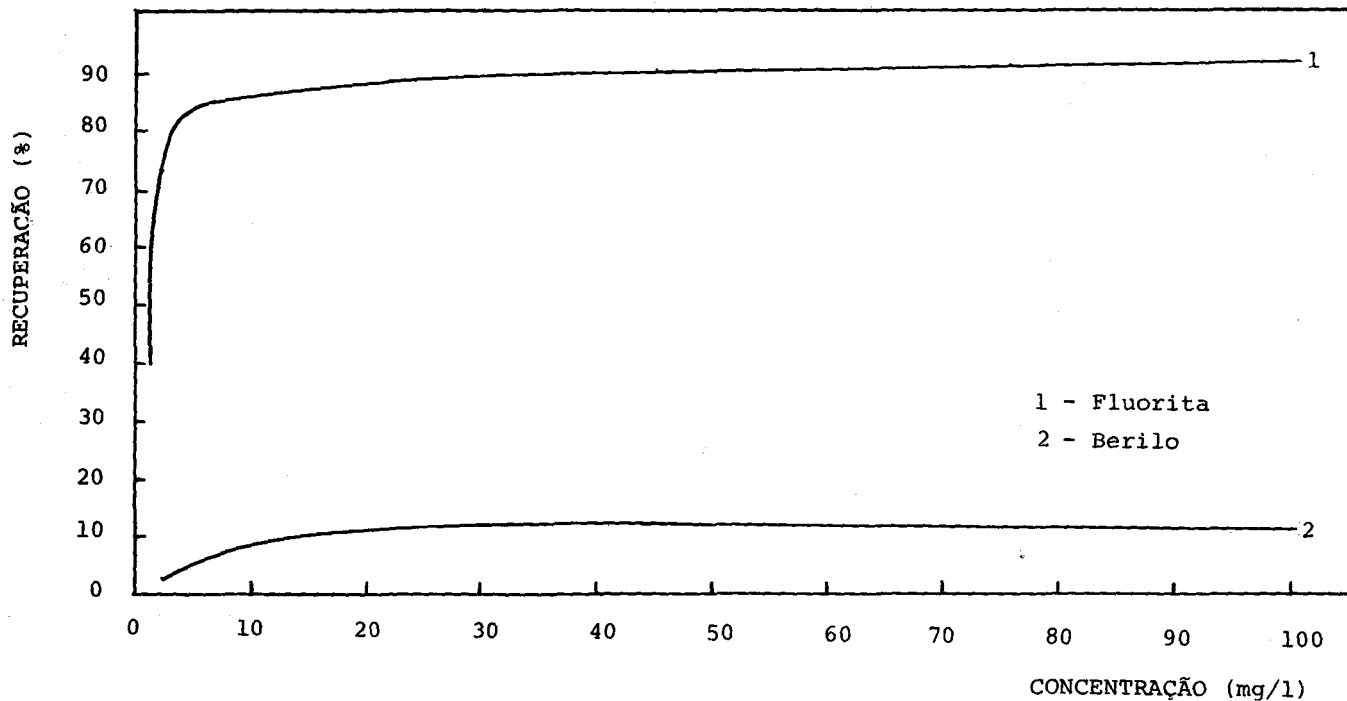
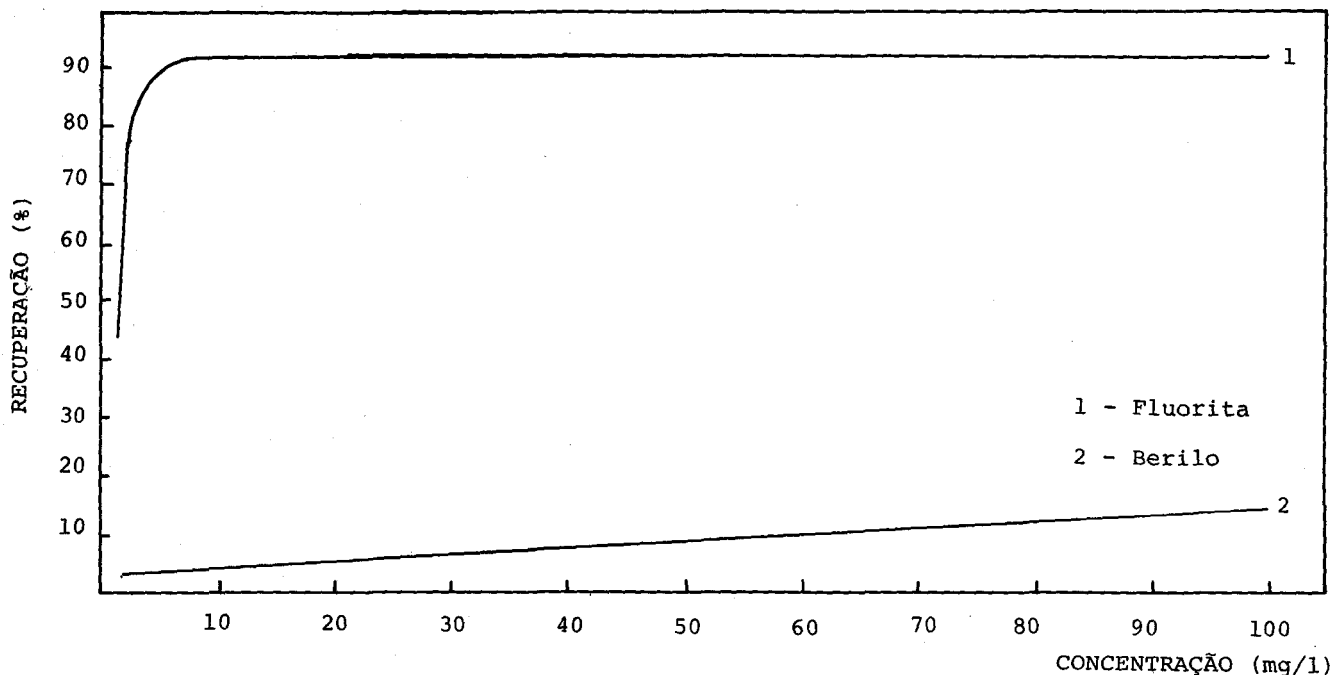


Figura 9 - Flutuabilidade da fluorita e do berilo para diferentes concentrações de sulfonato de petróleo em pH = 8,0



De posse destes resultados, optou-se pela utilização de uma concentração de 10 mg/l, para assegurar uma melhor recuperação de fluorita.

4.2. Testes de flutuação em escala de bancada

Como pode ser visto nas figuras 7, 8 e 9 dentro da faixa de pH estudada, os resultados são praticamente os mesmos, daí ter-se optado pela realização de testes de bancada em dois níveis de pH (6 e 8)

Devido a importância de se ter uma recuperação elevada de fluorita no processo, foram realizados ensaios com tempos de coleta diferentes.

A Tabela II mostra as condições em que foram realizados os testes de bancada e os respectivos balanços metalúrgicos.

A partir da observação destes resultados pode-se fazer as seguintes considerações:

- a) em todos os testes realizados conseguiu-se uma boa recuperação de fluorita na fração flutuada;

Tabela II- Condições e balanços metalúrgicos dos testes de flutuação em escala de bancada

TESTE	CONDIÇÕES		MATERIAL	DISTRIBUIÇÃO (%)	BERILO		FLUORITA	
	pH	TEMPO DE COLET			TEOR	RECUPER.	TEOR	RECUPER.
1	6	1	AFUNDADO	71,04	32,65	86,94	1,10	3,98
			FLUTUADO	28,96	12,03	13,06	65,16	96,02
2	6	3	AFUNDADO	70,19	30,07	85,40	1,91	6,45
			FLUTUADO	29,81	12,10	14,60	65,28	93,55
3	6	5	AFUNDADO	69,67	38,88	82,92	1,99	8,60
			FLUTUADO	30,33	18,40	17,08	48,56	91,40
4	8	1	AFUNDADO	78,55	41,81	96,14	2,66	10,16
			FLUTUADO	21,45	6,14	3,86	86,14	89,84
5	8	3	AFUNDADO	71,10	35,01	83,78	1,94	7,15
			FLUTUADO	28,90	16,68	16,22	62,02	92,85

- b) os teores de fluorita na fração afundada são baixos, pois partindo-se de um material com cerca de 19% foi conseguida uma redução para cerca de 2%.
- c) o aumento do tempo de coleta diminui a seletividade do processo pois pouco contribui para aumentar a recuperação de fluorita no flutuado e favorece a flutuação do berilo;
- d) a variação do pH não alterou significativamente os resultados, no entanto conseguiu-se uma maior seletividade para pH = 8.

5. Conclusões

- a) A flutuação seletiva de berilo e fluorita é possível na faixa de pH compreendida entre os valores 6 e 8, utilizando-se sulfonato de petróleo como coletor.
- b) A utilização de amina como coletor não fornece condições favoráveis a uma flutuação seletiva entre os minerais estudados.
- c) O comportamento do sistema nos testes de bancada foi bastante próximo ao observado nos testes realizados no tubo Hallimond, o que leva a crer que a solubilidade da fluorita (liberando íons Ca^{+2} e F^{-}) não afetou significativamente o sistema.
- d) Os testes de bancada indicaram, em caráter preliminar, a possibilidade de separação por flutuação dos minerais berilo e fluorita.

6. Bibliografia

- (1) DIAS, J. Perfil analítico do berilo. Rio de Janeiro, DNP, 1973.20p.
- (2) MOREIRA, P.A.L.D.P.L.P. Estudo de mecanismos de adsorção de reagentes de flutuação na superfície dos minerais Fluorita e Calcita. Belo Horizonte, Escola de Engenharia da UFMG, 1976.
- (3) LEONEL, C.M.L. Flotação de berilo, Belo Horizonte, Escola de Engenharia da UFMG, 1983, 114p.
- (4) BAARSON, R.E. ; RAY, C.L.; TREWEEK, H.B. Plant practice in nonmetallic mineral flotation. In: FUERSTENAU, D.W. Froth flotation 50th anniversary volume, New York, AIME, 1962. p.427-453. APUD: LEONEL, C.M.L. (3)
- (5) FUERSTENAU, M.C.; SOMASUNDARAM, P; FURSTENAU, D.W. Metal ion hydrolysis and surface charge in beryl flotation. Trans. Inst. Mining Metall Section C, 1965, p. 958-962.
- (6) GAUDIN, A.M. & FUERSTENAU, D.W. Quartz flotation with cationic collectores. Trans. AIME, 205, 958-962, 1955. APUD: LEONEL, C.M.L. (1)
- (7) FUERSTENAU, M.C. & BHAPPU, P.B. Sulfonate flotation of beryl. Trans. AIME, 224, 164-174, 1963. APUD: LEONEL, C.M.L. (1)

- (8) HANNA, H.S. & SOMASUNDARAN, P., Flotation of salt type minerals. In: FLOTATION A.M. Gaudin Memorial Volume. New York, AIME, 1976.
- (9) APLAN, F.F. & FUERSTENAU, D.W. Principles of nonmetallic mineral flotation. In: FUERSTENAU, D.W. Froth flotation 50th anniversary volume. New York, AIME, 1962. p. 201-204.
- (10) GLEMBOTSKII, V.A.; KLASSEN, V.I.; PLAKSIN, I.N. Flotation. New York, Primary sources, 1963. 620 p.
- (11) PERES, A.E.C.; COELHO, E.M.; ARAÚJO A.C. Flotação, espessamento, filtração, deslamagem e floculação seletiva. In: FUNDAÇÃO INST. TECNOLÓGICO DO ESTADO DE PERNAMBUCO. Tratamento de minérios e hidrometalurgia, in memoriam Prof. Paulo Abib Andery. Recife, 1980. p. 205-286.