

A CINÉTICA DO PROCESSO DE FLOTAÇÃO E SUA IMPORTÂNCIA NA RECUPERAÇÃO DE PARTÍCULAS FINAS.

José Farias de Oliveira e Rupen Adamian
Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE/UFRJ
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ

RESUMO

Entre os modelos cinéticos mais utilizados na avaliação do processo de flotação estão, em primeiro lugar, o modelo clássico de primeira ordem e, dentro de uma concepção semelhante, o modelo de primeira ordem com distribuição retangular de flotabilidades.

Um modelo alternativo que tem sido usado com ajuste razoável em ensaios de bancada é o modelo composto que inclui uma flotabilidade rápida inicial e uma mais lenta na fase final do processo, com duas constantes cinéticas diferentes. Estes aspectos são discutidos no presente trabalho, com exemplos de aplicação à flotação catiônica de minério de pirocloro.

Para a realização de ensaios de microflotação foi projetada uma aparelhagem especial, com alguns detalhes visando minimizar a passagem das partículas menores, por efeito da agitação, para a câmara do concentrado e um sistema de agitação no topo da célula para liberar imediatamente da espuma as partículas flotadas.

Ensaio realizados com cassiterita fina em pH=4 permitiram determinar a constante cinética para quatro faixas granulométricas diferentes, até um limite de 14 μ m, utilizando-se sulfosuccinamato de sódio como coletor. Neste caso o modelo de primeira ordem mostrou-se coerente, sendo o coeficiente de correlação linear do gráfico $-\ln(1-R)$ versus t sempre superior a 0,95.

PALAVRAS-CHAVE: microflotação, cinética, pirocloro, cassiterita, partículas finas

1. INTRODUÇÃO

A eficiência da flotação de partículas finas tem sido objeto de muitos estudos teóricos e experimentais, como indicam os trabalhos de revisão realizados por Trahar (1981), King (1982), Lynch et al. (1981) e Schulze (1984). Destes trabalhos depreende-se que a dificuldade de recuperação das partículas mais finas é atribuída a fatores hidrodinâmicos e ao efeito da carga elétrica das partículas e bolhas. O tamanho das bolhas é também uma variável importante, sobre a qual, no entanto, tem sido difícil exercer um controle efetivo.

A recuperação na flotação inicia-se com a etapa de adesão entre partículas hidrofóbicas e bolhas, seguida do transporte do agregado formado na polpa até a espuma, drenagem e enriquecimento da espuma, até completar-se com a remoção da espuma da célula. No entanto, cada uma dessas etapas ocorre, de fato, em vários estágios.

A formação do agregado estável partícula-bolha é considerada a etapa controladora da velocidade de flotação. Para sua efetivação é necessário, em primeiro lugar, 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. Philippoff (1952) e Evans (1954) desenvolveram uma teoria para calcular o tempo de contato ou indução admitindo que a bolha absorve a energia cinética da partícula, ao formar-se a depressão. Esta energia cinética é transformada em energia potencial. Ao retomar sua forma esférica original a bolha poderá, em determinadas circunstâncias, atirar a partícula de volta à polpa. Para haver flotação, é necessário ainda que, durante o tempo de indução, ocorra o *adelgaçamento e a ruptura do filme líquido* que separa a partícula da bolha.

No processo de flotação o estágio final da etapa de coleta é representado pela *expansão do menisco de contato* formado no ponto de ruptura do filme, permitindo o estabelecimento de um ângulo de contato elevado e estável entre a partícula e a bolha.

Os detalhes do mecanismo acima descrito têm sido discutidos por diversos autores, tendo alguns abordado o problema (Tomlinson e Fleming, 1963, Gonzalez, 1978) sob o ângulo da probabilidade de flotação (PF), pela expressão:

$$PF = Pc \cdot Pa \cdot Ps$$

onde:

Pc = probabilidade de colisão bolha-partícula

Pa = probabilidade de adesão (adelgaçamento e ruptura do filme líquido durante a colisão)

Ps = probabilidade de formação de um agregado estável, capaz de suportar as turbulências no interior da célula de flotação (função do ângulo de contato).

A probabilidade de colisão partícula-bolha (Pc) foi abordada em diversos trabalhos (Reay e Ratcliff, 1975a, b, Flint e Howarth, 1971, Anfruns e Kietehener, 1997), sendo consensual que a probabilidade de colisão está relacionada diretamente com variáveis físicas tais como diâmetro das bolhas, densidade das partículas e do líquido, viscosidade da polpa, velocidade relativa partícula-bolha, e, em particular, com o diâmetro das partículas (d_p).

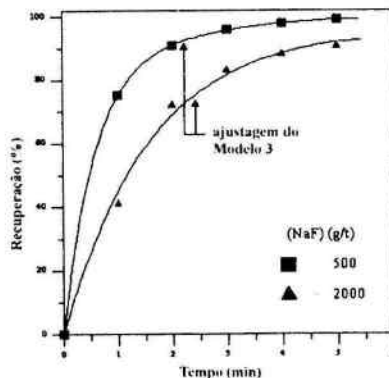


Figura 1 - Recuperação do pirocloro em função do tempo para duas dosagens de ativador em pH = 3,0; Acetadamin = 120 g/t e MC553 (depressor) = 300 g/t. Linhas cheias = ajustagem do Modelo 3. (Oliveira et al., 2001)

Para os casos mais complexos de flotação aplicada a amostras de minério, vários modelos têm sido utilizados com sucesso. Oliveira et al. (2001), em estudos cinéticos realizados em escala de bancada, testaram alguns modelos que têm sido discutidos na literatura (Cuéllar, 1978; Su et al., 1998; Yuan et al., 1996; Ek, 1991; Klimpel, 1980). O tratamento estatístico dos dados obtidos foi baseado em um programa de ajuste não linear de mínimos quadrados (Axum 4.1, Mathsoft), e alguns resultados são apresentados na Figura 1.

Os três modelos mencionados são: 1) Modelo clássico de primeira ordem; 2) Modelo de primeira ordem com distribuição retangular de flotabilidades; 3) Modelo de distribuição de flotação rápida e lenta.

Os resultados da Figura 1 corroboram a validade do terceiro modelo (flotação rápida e lenta) aplicado ao sistema de reagentes utilizados para flotação do pirocloro para dois valores de concentração de ativador (NaF). Este modelo foi o que apresentou o melhor ajuste para os resultados obtidos em célula Denver, em escala de bancada.

No presente trabalho, o modelo simples de primeira ordem foi utilizado com boa adequação na análise dos resultados de flotação de uma amostra pura do mineral cassiterita.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para os estudos cinéticos de microflotação, foi projetada uma aparelhagem especial (Fig. 2). Nesta aparelhagem a câmara de flotação apresenta uma altura (21 cm), portanto bem maior que a de tubos Hallimond descritos na literatura. O objetivo foi minimizar a passagem das partículas menores para a câmara de coleta do concentrado por efeito de agitação.

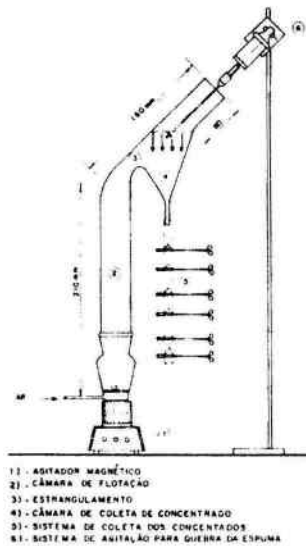


Figura 2 - Tubo Hallimond modificado para estudos cinéticos

Com a mesma finalidade, existe ainda um estrangulamento do diâmetro do tubo, recurso semelhante ao utilizado por Siwek et al. (1981) no projeto de uma micro-célula para flotação de partículas finas. Esse detalhe não prejudica a passagem da corrente de bolhas ascendentes, de vez que esta tende a passar próximo à parte superior da curvatura do tubo. A câmara de coleta do concentrado apresenta paredes com grande inclinação (60° e 70°) para favorecer a descida rápida do material flotado. Um sistema de agitação na parte superior evita a acumulação de espuma. O agitador de bastão de vidro tem na sua extremidade várias perfurações por onde é introduzido um fio metálico, com a finalidade de quebrar as bolhas, sem provocar grande agitação da polpa. Durante a flotação, o concentrado era coletado em intervalos de tempo cronometrados e as frações separadas pelo estrangulamento de um tubo de borracha com pinças do tipo Kelly, dotadas de cremalheira.

Uma prática alternativa tem sido o acompanhamento do volume flotado em relação ao tempo em um tubo calibrado. Esta solução é, no entanto, inadequada, devido ao erro decorrente da variação do volume aparente do material flotado com a concentração do coletor. Uma outra concepção de microcélulas para ensaios cinéticos foi também descrita por Lin e Metzger (1969). Esta aparelhagem utiliza, no entanto, a flotação a vácuo para geração das bolhas de ar. Um modelo de tubo Hallimond modificado por Dobias (1981) utiliza um coletor de frações rotativo acoplado à câmara de coleta do concentrado. O sistema utilizado no presente trabalho apresenta como característica uma maior simplicidade de projeto e operação.

3. RESULTADOS

No presente trabalho os resultados foram analisados à luz do modelo de primeira ordem em relação à concentração (C) de partículas na célula, expresso pela equação:

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C \quad (1)$$

Após integração, e adotando-se convenientemente a recuperação (R) como variável, a equação anterior toma a forma:

$$-\ln(1 - R) = k \cdot t \quad (2)$$

onde: k = constante cinética para a faixa granulométrica respectiva.

Nos estudos de cinética de flotação foi utilizada uma amostra de cassiterita utilizando a aparelhagem e a metodologia acima descritas. Inicialmente, ensaios de flotação em $pH = 4,0$ com $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Procol CA-540 foram realizados utilizando-se amostras previamente classificadas em diferentes faixas granulométricas. O material flotado era coletado separadamente nos intervalos de tempo de 30, 60, 90, 120 e 150 segundos, e a recuperação acumulada (R) calculada para cada intervalo de tempo (t).

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 3, em gráfico de $-\ln(1 - R)$ versus t . A inclinação de cada reta foi determinada diretamente dos dados numéricos, utilizando-se de um programa de regressão linear, que também fornece o coeficiente de correlação em cada caso. Este coeficiente foi sempre superior a 0,95, o que significa uma confirmação da coerência do modelo de primeira ordem em relação à concentração de partículas na célula. Observa-se um decréscimo significativo do valor da constante cinética com a diminuição do tamanho médio das partículas. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela I.

Tabela I - Valores de k observados na flotação de cassiterita em $pH = 4,0$ com $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Procol CA-540

FAIXA GRANULOMÉTRICA	DIÂMETRO MÉDIO (d_p) (μm)	k , min^{-1}
- 74 + 53 μm	63,5	0,96
- 53 + 25 μm	39,0	0,54
- 25 + 19 μm	22,0	0,20
19 + 14 μm	16,5	0,10

Estudos teóricos (Trahar, 1981) indicam uma relação de proporcionalidade da forma $k \sim d_p^N$, entre a constante cinética (k) e o diâmetro das partículas (d_p). A análise dos resultados através de um gráfico de $\log k$ versus $\log d_p$ permitiu determinar o valor de N com base nos resultados acima. O coeficiente angular da reta observada na Figura 3 foi determinado por regressão linear e seu valor ($N = 1,66$) aproxima-se de outros citados na literatura (Collins e Jameson, 1976, Anfruns e Kietchener, 1997). O coeficiente de correlação foi de 0,98.

Um estudo subsequente da cinética de flotação da cassiterita em $pH = 3,0$ e $pH = 4,0$, com menor concentração de coletor ($2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), revelou para a constante cinética os valores apresentados na Tabela II.

Estes estudos foram efetuados tendo em vista os valores do potencial zeta da cassiterita, positivo em $\text{pH} = 3,0$ e negativo em $\text{pH} = 4,0$, bem como os efeitos da adição de Procol CA-540 que torna negativa a mobilidade eletroforética de cassiterita nesta faixa de pH . Observa-se que os valores da constante cinética em $\text{pH} = 3,0$ são todos numericamente superiores aos seus correspondentes em $\text{pH} = 4,0$, o que indica um efeito significativo, embora as diferenças sejam relativamente pequenas.

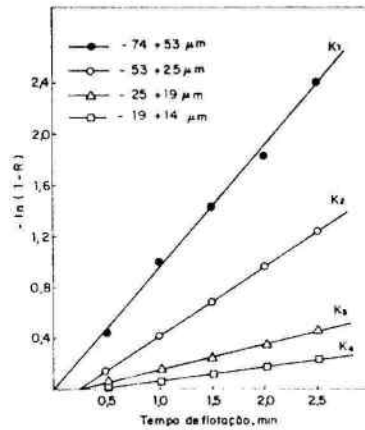


Figura 3 - Variação da constante cinética (k) na flotação de cassiterita em $\text{pH} = 4,0$ com $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Procol CA-540 para diferentes faixas granulométricas.

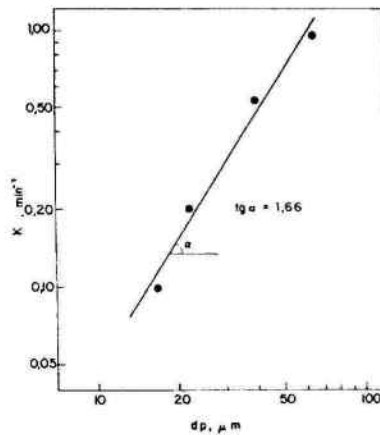


Figura 4 - Efeito do tamanho das partículas de cassiterita na variação da constante cinética de flotação.

Tabela II - Valores observados para a constante cinética (k) em diferentes faixas granulométricas, em $\text{pH} = 3,0$ e $\text{pH} = 4,0$ com $2,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Procol CA-540.

FAIXA GRANULOMÉTRICA	DIÂMETRO MÉDIO (d_p) (μm)	k, min^{-1}	
		$\text{pH} = 3,0$	$\text{pH} = 4,0$
74 + 53 μm	63,5	0,58	0,53
53 + 25 μm	39,0	0,68	0,60
25 + 19 μm	22,0	0,23	0,20
19 + 14 μm	16,5	0,11	0,08

Os valores obtidos estão representados graficamente nas Figuras 5 e 6.

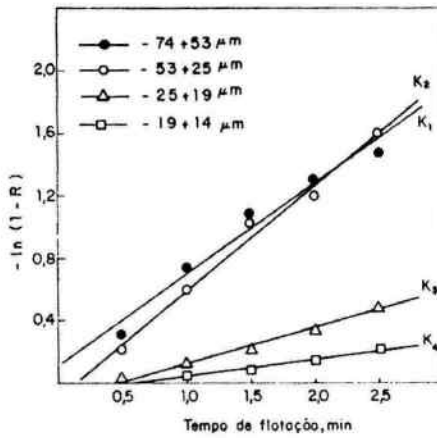


Figura 5 - Variação da constante cinética (k) na flotação de cassiterita em pH = 3,0 com Procol CA-540 ($2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) nas faixas granulométricas indicadas.

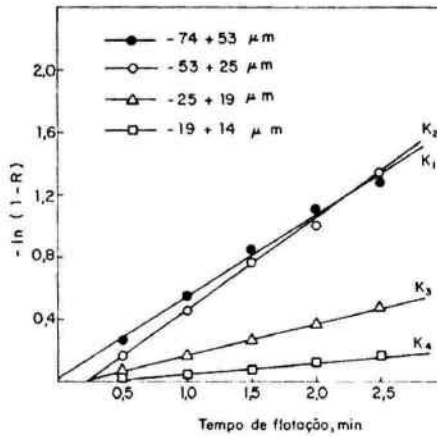


Figura 6 - Variação da constante cinética (k) na flotação de cassiterita em pH = 4,0 com Procol CA-540 ($2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) nas faixas granulométricas indicadas.

Comparando as Figuras 3 e 5 observa-se que, com a diminuição da concentração do coletor de $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a fração grosseira foi a mais fortemente afetada. O valor de k_1 , correspondente à fração -74 + 53 μm , passa a um valor inferior ao de k_2 (-53 + 25 μm). Devido a esta insuficiência da concentração de coletor, não foi estudada a correlação entre k e d_p para a concentração de $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

As faixas granulométricas mais finas praticamente não são afetadas, quer pela variação do pH de 3,0 para 4,0, quer pela diminuição da concentração do coletor de 10 para $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Uma série de ensaios foram realizados com o objetivo de verificar a influência do sulfato de sódio na cinética de flotação e na recuperação. Estes estudos revelaram que, para pH = 4,0, o Na_2SO_4 não tem influência na flotação da cassiterita.

4. DISCUSSÃO

Os resultados apresentados nas Figuras 3, 5 e 6 mostram que o modelo de primeira ordem representa adequadamente a cinética da flotação de partículas de cassiterita. Contudo, é importante ressaltar que a denominada constante cinética (k) da Equação 1 não é, de fato, uma constante. Ela é uma função do tamanho das partículas, como fica evidenciado pelos valores de k obtidos para cada faixa granulométrica, bem como de outras variáveis, tais como taxa de aeração da célula e tamanho das bolhas.

No presente trabalho, o gráfico $\log k$ versus $\log d_p$, para as diferentes frações granulométricas de cassiterita, revelou uma relação do tipo: $k \sim d_p^{1,66}$. Este valor está de acordo com resultados experimentais de Collins e Jameson (1976) e de Reay e Ratcliff (1975), que encontraram uma correlação $E_c \sim d_p^{1,5}$ para o caso de bolhas pequenas (<10 μm), e também com os resultados de Anfruns e Kitchener (1977) para bolhas maiores (600 a 1000 μm): $E_c \sim d_p^2$.

Uma comparação entre os resultados obtidos para a flotação de cassiterita com 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de coletor (Fig. 1) e aqueles obtidos com 2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Figura 4) permite concluir que as partículas grosseiras apresentam uma maior sensibilidade às mudanças nas condições físico-químicas da polpa, quando comparadas às partículas de tamanho intermediário e às partículas finas. Observa-se claramente que os primeiros sinais de deficiência de coletor são refletidos imediatamente na cinética de flotação das partículas grosseiras. A queda no valor da constante cinética k_1 , correspondente à fração -74 +53 μm , quando a concentração passa de 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ a 2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, contrasta com a situação observada para as demais faixas granulométricas, onde o valor de k praticamente não sofre alteração.

5. CONCLUSÕES

O modelo de primeira ordem em relação à concentração de partículas na célula mostrou-se coerente, sendo o coeficiente de correlação linear do gráfico $-\ln(1-R)$ versus t sempre superior a 0,95. O estudo da variação da constante cinética (k) com o diâmetro das partículas (d_p) apresentou uma correlação dada por $k \sim d_p^{1,66}$. A variação da concentração do coletor Procol CA-540 mostrou que as partículas mais grosseiras (-74 +53 μm) requerem uma maior quantidade de reagente para efetiva flotação e que a sua menor velocidade de flotação em relação às partículas de tamanho intermediário não decorre necessariamente de um consumo desproporcional de reagente pelas partículas finas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANFRUNS, J.J. & KITCHENER, J.A. The rate of capture of small particles in flotation. Trans. Inst. Min. Metal., **86**: C9-C15, 1977.
- COLLINS, G.L. & JAMESON, G.L. Experiments on the flotation of fine particles. The influence of particles size and charge. Chem. Eng. Sci., **31**: 985-991, 1976.
- CUÉLLAR, O.D. Modelo macroscópico de flotação com velocidade específica distribuída. Tese de Mestrado, COPPE/UFRI, 1978.
- DOBIAS, B. Modified Hallimond tube for the study of the floatability and flotation kinetics of minerals. Colloid and Polymer Sci., **259**: 775-776, 1981.
- EK, C. Flotation kinetics. In Proc. Innovations in Flotation Technology, Nato Advanced Study Institute, Greece: pp. 183-209, 1991.
- EVANS, L.F. Bubble-mineral attachment in flotation. Ind. Eng. Chem., **46**: 2420-2424, 1954.
- FLINT, L.R. & HOWARTH, W.J. The collision efficiency of small particles with spherical air bubbles. Chem. Eng. Sci., **26**: 1155-1168, 1971.

- JAMESON, G.L.; NAM, S. & MOO YOUNG, M. Physical factors affecting recovery rates in flotation. Min. Sci. Eng. 9 (3): 103-118, 1977
- KING, R.P. Flotation of fine particles. In: PRINCIPLES OF FLOTATION. South African Institute of Mining and Metallurgy, p. 215-226, 1982 (Monograph Series, n.3).
- KLASSEN, V.I. & MOKROUSOV, V.A. An introduction to the theory of flotation. London, Butterworths, 1963, 493 p. (p. 44 e 409).
- KLIMPEL, R.R. Selection of chemical reagents for flotation. In Mineral Processing Plant Design, ed. A.L. Mular and R.B. Bhappu, SME, AIME, New York, pp. 907-934, 1980.
- LIN, I.J. & METZER, A. Kinetics of batch vacuum flotation. Israel J. of Technology, 7 (5): 371-374, 1969.
- LYNCH, A.N.; JOHNSON, N.W.; MANLAPING, E.V. & THORNE, C.G. Mineral and coal flotation circuits, their simulation and control. Elsevier, New York, 1981, 291 p.
- OLIVEIRA, J.F., SARAIVA, S.M., PIMENTA, J.S. & OLIVEIRA, A.P.A. Kinetics of pyrochlore flotation from Araxá mineral deposits. Minerals Engineering, 14, 99-105, 2001.
- PHILIPPOFF, W. Some dynamic phenomena in flotation. Min Eng., 4: 386-390, 1952.
- REAY, D. & RATCLIFF, G.A. Removal of fine particles from water by dispersed air flotation: effects of bubble size and particle size on collection efficiency. Can. J. of Chem. Eng., 51: 178-185, 1975.
- REAY, D. & RATCLIFF, G.A. Experimental testing of the hydrodynamic collision model of fine particles flotation. Can. J. Chem. Eng., 53 (5): 481-486, 1975.
- REY, M. Quelque problème pratique et théorique de la flotation des minerais. INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 8, Leningrado, 1968, Paper D.1.
- ROBINSON, A.J. Relationship between particle size and collector concentration. Trans. Inst. Min. Metal., 69: 45-62, 1960.
- SCHULZE, H.J. Physico-chemical elementary processes in flotation. Elsevier, Amsterdam 1984, 348 p. (p. 238).
12. TOMLINSON, H.S. & FLEMING, M.G. Flotation rate stuies. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 6, Cannes, 1963. Proceedings, p.563-579.
- SIWEK, B., ZEMBALA, M. & PIMIANOWSKI, A. A method for the determination of fine particles floatability. Int. J. of Min. Processing, 8: 85-88, 1981.
- SU, F., RAO, K.H., FORSSBERG, K.S.E. & SAMSKOG, P.O. The influence of temperature on the kinetics of apatite flotation from magnetite fines. Int. J. of Min. Processing, 54 (3-4), 131-145, 1998.
- TRAHAR, W.J. A rational interpretation of the role of particle size in flotation. Int. J. of Min. Processing, 8 (4): 289-327, 1981.
- YUAN, X.M., PALSSON, B.I. & FORSSBERG, K.S.E. Statistical interpretation of flotation kinetics for a complex sulphide ore. Minerals Engineering, 9 (4): 429-442, 1996.