Tema-3: FLOTAÇÃO DE MINERAIS NATURALMENTE HIDROFÓBICOS

Fonte: Fuerstenau,.M.C.; Miller, J.D.; Kuhn, M.C. (1985) Chemistry of flotation. AIME, New York, pp.34-37.

---

1. Introdução

Carvão, grafita, ouro nativo, molibdenita, enxofre elementar, talco, pirofilita são minerais que apresentam hidrofobicidade natural. As causas de tal comportamento foram apresentadas e discutidas no Tema-1 desta disciplina. O fato de tais minerais apresentarem algum grau de hidrofobicidade faz com que, em alguns casos, até seja prescindível o uso de um agente coletor (óleo diesel), mas nunca de um agente espumante como metil isobutil carbinol (mibc), poliglicois e terpineol (componente do óleo de pinho), cuja estrutura molecular é exibida na Figura 1. Nesta disciplina, o Tema-5 abordará com detalhes os mecanismos de ação dessas substâncias em sistemas de flotação.

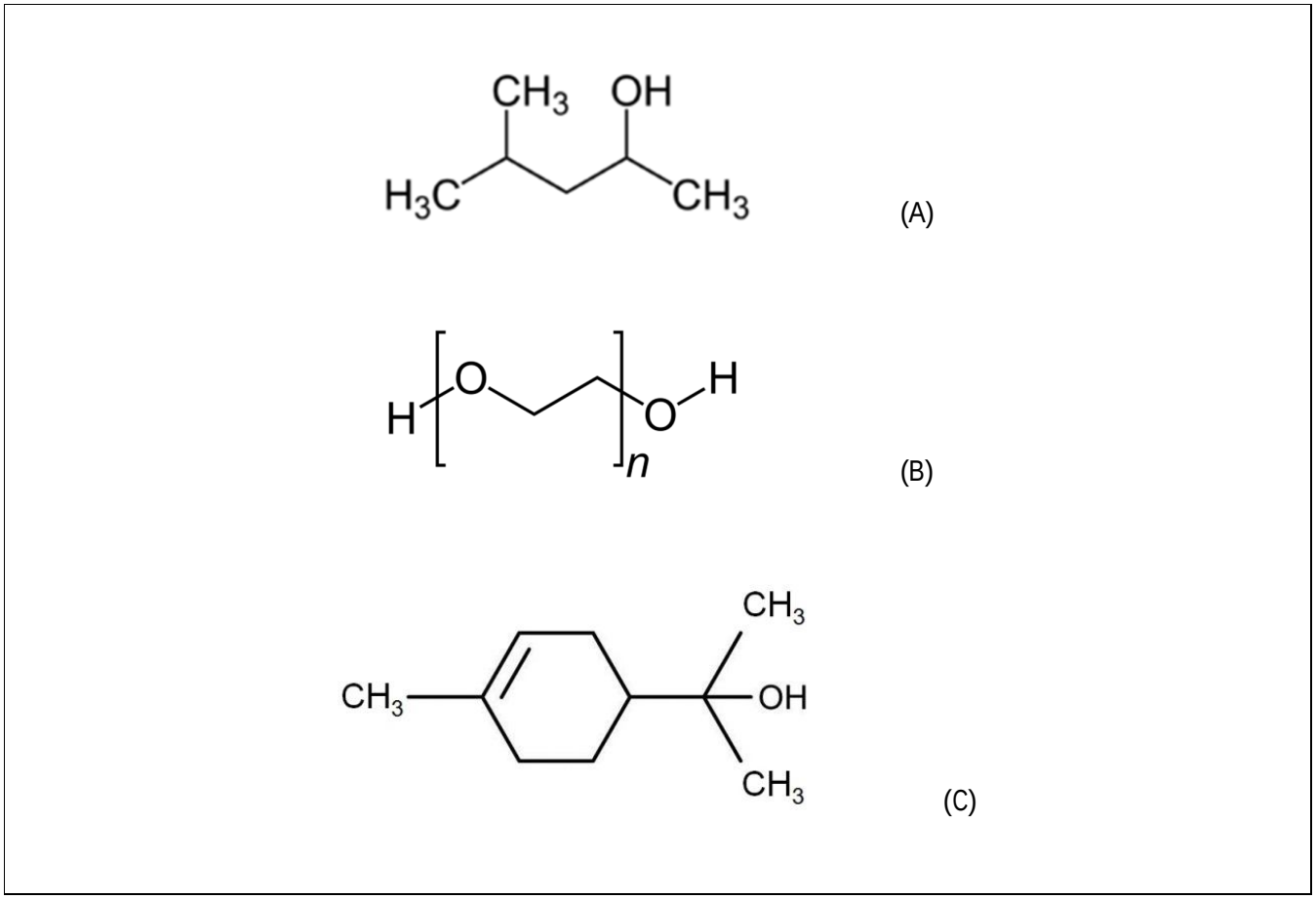

Figura 1 – Estrutura molecular do metil isobutil carbinol (A), poliglicol (B) e terpineol (C).

Concluindo, temos que: quando os sólidos naturalmente hidrofóbicos são os minerais de minério, eles são facilmente flotados com a ajuda de um espumante e, em alguns casos, de um coletor (óleo combustível, como diesel). Todavia, quando eles são minerais de ganga, apresentam tendência a flutuar e, com isto, contaminar o concentrado. Daí a necessidade de se estudar a sua depressão.

2. Depressão de minerais naturalmente hidrofóbicos

Vejamos algumas situações em que os minerais naturalmente hidrofóbicos precisam sofrer depressão:

(a) Minérios sulfetados de níquel, via de regra, têm a pentlandita (NiS) como mineral de minério e o talco como contaminante. Se usarmos um coletor para flotar pentlandita, o talco também vai flotar, contaminando o concentrado com MgO, o que acarreta séria perda de qualidade;

(b) Minérios de ouro podem apresentar a grafita como mineral de ganga. Flotando-se as partículas de ouro (ou de um sulfeto que carrega ouro em seus interstícios), a grafita também tende a flotar, prejudicando a qualidade do concentrado, visto que a grafita interfere nos processos posteriores de purificação do ouro.

De acordo com Miller e colaborares (1985), a depressão de sólidos que exibem flotabilidade natural pode ser alcançada de duas maneiras:

(a) Através de extensiva oxidação da superfície das partículas. Isto porque a presença de oxigênio na interface mineral/solução facilitará adsorção de moléculas de água através de pontes de hidrogênio, acentuando o caráter hidrofílico e, consequentemente, extinguindo o caráter hidrofóbico;

(b) Pela adsorção de coloides orgânicos (macromoléculas) na superfície dos minerais naturalmente hidrofóbicos, conforme ilustra a Figura 2. Derivados do amido, como dextrina, são típicos para esta aplicação.

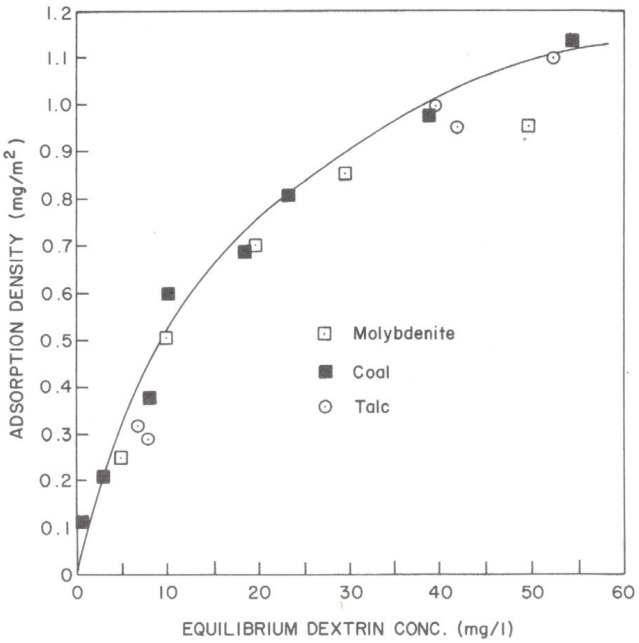

Figura 2 –Isoterma de adsorção de dextrina em molibdenita, carvão e talco
Fonte: Miller, Laskowski, Chang (1983)..

Na Figura 2 se observa que a adsorção de dextrina nos três minerais (talco, molibdenita e carvão) obedece à mesma isoterma de adsorção, ainda que eles apresentem composição química totalmente diferente: talco é um silicato, molibdenita é um sulfeto e carvão é um composto formado principalmente por carbono e hidrogênio. Outra informação oriunda da Figura 2 é que o calor de adsorção da dextrina nos três minerais é também o mesmo: -0,5kcal por mol do monômero. Daí se conclui que a adsorção de dextrina em minerais naturalmente hidrofóbicos ocorre através de interação não-específica, como ligações hidrofóbicas. De fato, os polímeros em questão apresentam uma porção hidrofóbica (que contribuirá para que o produto se adsorva nos minerais em questão), enquanto que os grupos polares (hidroxilas) se orientarão na direção da fase aquosa, conferindo caráter hidrofílico à superfície do talco, molibdenita e carvão (Miller, Laskowski e Chang, 1983).

3. Flotação de carvão

3.1 Hidrofobicidade natural de carvões

Partículas de carvão exibem hidrofobicidade natural, mas sua resposta à flotação depende do teor de carbono e de cinzas. A Tabela 1 ilustra a variação do ângulo de contato de carvões que exibem diferentes conteúdos de carbono. O máximo ângulo de contato (Θ~60°) ocorre para carvão que exibe teor de carbono na faixa de 88-91%. A Tabela 2 exibe ângulo de contato de duas amostras de carvão da mina de Moatize (Moçambique) que exibem diferente conteúdo de cinzas.

Tabela 1 – Ângulo de contato do carvão versus teor de carbono no material.

Teor de carbono	Ângulo de Contato
80%	12°
84%	38°
86%	58°
88%	60°
91%	60°
94%	48°

Fonte: Horsley e Smith (1951).

Tabela 2 – Composição e hidrofobicidade de amostras de carvão (Moatize - Moçambique)

Amostra	Composição		Ângulo de contato
	Cinzas	Perda ao fogo (*)	
UCT	81%	19%	77°
LC38	55%	45%	82°

(*) Matéria carbonosa mais voláteis.
Fonte: Mandunde (2018).

Tema-3: FLOTAÇÃO DE MINERAIS NATURALMENTE HIDROFÓBICOS

Fonte: Fuerstenau,.M.C.; Miller, J.D.; Kuhn, M.C. (1985) Chemistry of flotation. AIME, New York, pp.34-37.

Embora o carvão apresente hidrofobicidade natural, a superfície de suas partículas exibe sítios hidrofílicos. Por isto, dependendo de sua a gênese e/ou grau de maturação (seção 3.2), deve-se utilizar óleo diesel ou óleo combustível na dosagem de 500g/t a 1.500g/t (Tabela 3). Neste caso, as gotículas do óleo coletor colidem com as partículas de carvão se espalham na interface carvão/solução, mascarando os sítios hidrofílicos e aumentando o grau de hidrofobicidade (ângulo de contato).

Tabela 3 - Dosagens típicas de reagentes de flotação de carvão nos EUA.

Reagentes	Dosagens típicas
Óleo combustível (coletor)	De 500 a 1.500 g/t
Espumantes (*)	Até 100 g/t

(*)metil isobutil carbinol, terpineol (óleo de pinho) e ácido cresílico.
Fonte: Fuerstenau, Miller, Kuhn (1985).

Uma vez que se utiliza flotação direta de carvão e os minérios são naturalmente ricos, mais de 85% da massa que alimenta o processo de flotação se reporta à espuma já na etapa rougher. Com isto, dependendo das condições de operação das células de flotação e da espessura da camada de espuma, pode ocorrer arraste hidrodinâmico de partículas de ganga para o produto flotado.

Quando o carvão é rico em pirita, pode-se inicialmente flotar carvão com óleo diesel (com algum arraste de pirita). O produto flutuado pode, então, ser condicionado com dextrina para deprimir carvão e a pirita é flotada com coletores sulfidrílicos, como xantato e mercaptana (Fuerstenau, Miller e Kuhn, 1985).

3.1 Influência da gênese do carvão sobre sua composição e resposta à flotação

Uma vez que o carvão é formado pela decomposição de vegetais, sua qualidade (também chamada de “rank”) varia em função da maturidade do seu processo de formação, que passa pelas seguintes fases: lignito < carvão sub-betuminoso < betuminoso < antracito. Algumas características de carvões com diferentes maturidades são apresentadas na Tabela 4, onde se observa que o antracito (carvão cujo processo de formação se encontra num estágio mais maduro) apresenta propriedades muito distintas do lignito, cujo processo de formação é ainda incipiente. Valores intermediários são observados para o carvão betuminoso com diferentes conteúdos de matéria volátil (Yancey e Geer, 1968; Given, 1975).

Comparando-se os resultados apresentados na Tabela 1 e Tabela 4, verifica-se que o carvão mais hidrofóbico (portanto, mais susceptível à flotação) é o tipo betuminoso com médio e baixo conteúdo de material volátil (Tabela 4). O carvão do tipo antracito, mesmo que oriundo de um processo mais maduro de maceração, exibe ângulo de contato inferior e, como consequência, menor resposta à flotação (Tabela 1). Ainda na Tabela 4, pode-se observar que:

(a) Antracito é mais rico em carbono (principalmente aromático), porém mais pobre em H, O, COOH e OH do que o lignito;

(b) O antracito (15.200 btu/lb) possui poder calorífico muito mais alto do que o lignito (7.000 btu/lb);

Tema-3: FLOTAÇÃO DE MINERAIS NATURALMENTE HIDROFÓBICOS

Fonte: Fuerstenau,.M.C.; Miller, J.D.; Kuhn, M.C. (1985) Chemistry of flotation. AIME, New York, pp.34-37.

Tabela 4 – Características do carvão em função do seu rank.

Propriedades	Lignito	Carvão sub betuminoso	Carvão betuminoso					Antracito
			Presença de material volátil					
			Alta			Média	Baixa	
Teor de C	65-72%	72-76%	76-78	78-80	80-87	89	90	93
Carbono aromático (*)	50%	65%	n.d.	n.d.	75%	80-85%	85-90%	90-95%
Teor de H	4-5	5	5,5	5,5	5,5	4,5	3,5	2,5
Teor de O	30	18	13	10	4-10	3-4	3	2
Teor de COOH	13-10	5-2	0	0	0	0	0	0
Teor de OH	15-10	12-10	9	n.d.	7-3	1-2	0-1	0
Teor de matéria volátil	40-50%	35-50%	35-45%	n.d.	31-40%	31-20%	20-10%	<10%
% de reflectância (**)	0,2-0,3	0,3-0,4	0,5	0,6	0,6-1,0	1,4	2,8	4,0
Capacidade calorífica (BTU/lb)	7.000	10.000	12.000	13.500	14.500	15.000	>15.000	>15.000

(*) % do carbono total que é do tipo aromático. (**) indicativo do teor de vitrinita.

Fonte: Adaptado de Fuerstenau, Miller e Kuhn que citaram Given, 1975.

(c) A maturação do carvão produz uma substância denominada de vitrinita, que é facilmente observada ao microscópio por reflectância. Portanto, o antracito (4% de reflectância) possui maior conteúdo de vitrinita do que o lignito (~0,3% de reflectância). À medida que a formação do carvão se consolida, o produto se torna mais denso. Daí o antracito ser mais denso que o lignito;

Ao se queimar uma amostra de carvão, perde-se a matéria carbonosa, voláteis e água. O restante da massa é chamado de cinzas, que constitui um resíduo não queimado que contém principalmente silicatos (caulinita, argilas, clorita, quartzo, feldspato) e secundariamente carbonatos (siderita, dolomita, calcita, ankerita), óxidos (hematita, rutilo) e sulfetos (pirita e marcassita). Gaudin (1957) postula que, quanto mais alto o teor de cinzas no carvão, mais baixa a sua hidrofobicidade. Este comportamento pode ser avaliado para as duas amostras de carvão da Tabela 2: UCT (teor de cinzas = 81%, ângulo de contato = 77°) versus LC38 (teor de cinzas = 55%, ângulo de contato= 82°).

Enxofre se apresenta na composição do carvão e isto traz conotações ambientais (drenagem ácida de mina, produção de SO_x durante a queima). Com relação ao teor de enxofre no carvão, temos duas contribuições:

(a) Enxofre orgânico encontra-se incorporado às macromoléculas de carvão (massa carbonosa polimerizada) na forma de estruturas cíclicas (tiofenóis). Não é possível remover este componente do carvão através de flotação;

(b) Enxofre inorgânico pode se apresentar na forma de FeS_2 ou $CaSO_4$. Dependendo do tamanho das partículas de pirita ou gesso, é possível separá-las do carvão por flotação. Por exemplo, há casos em que a pirita assume forma coloidal (partículas de diâmetro = $1\mu m$), impossibilitando a separação carvão/pirita (Fuerstenau, Miller e Kuhn, 1985).

Referências Bibliográficas

1. Fuerstenau, M.C.; Miller, J.D.; Kuhn, M.C. (1985) Chemistry of Flotation. SME, New York, pp. 34-39.

2. Gaudin, A.M. (1957) Flotation. McGraw-Hill, New York.

3. Given, P.H. (1975) Short course on coal characteristics and cola conversion processes. PENN State University. Citado por Fuerstenau, Miller e Kuhn (1985).

4. Horsley, R.M.; Smith, H.G. (1951) Fuel, 30, p. 54.

5. Mandunde, P.A.M. (2018) Molhabilidade por água e tempo de indução de duas amostras de carvão da camada Chipanga – Moatize. Dissertação de mestrado. Instituto Superior Politécnico de Tete, Tete-Moçambique, p. 64.

6. Miller, J.D.; Laskowski, J.; Chang, S.S. (1983) Colloides and surfaces, 8, pp. 137.

7. Yancey, H.F. (1968) Coal Preparation. Leonard, J.W.; Mitchel, D.R. editors, AIME, New York.