

## Tema 8 – Flotação de sais solúveis

Uma vez que 75% do cloreto de potássio hoje produzido no mundo é oriundo da concentração por flotação, a separação entre os minerais silvita (Figura 8.1-a) e halita (Figura 8.1-b) via flotação catiônica direta em pH natural constitui uma aplicação que merece ser estudada com maior detalhe. Em virtude de no Brasil somente existir uma única usina (Taquari-Vassouras) que utiliza tal tipo de flotação, dar-se-á ênfase a esta aplicação particular, embora processos semelhantes produzam em larga escala concentrados de KCl por flotação no Chile, Canadá, Rússia e EUA. Outros minerais da família dos sais solúveis, como schonita e kainita não se apresentam no minério de Taquari-Vassouras, já a carnalita aparece em algumas regiões da jazida, causando graves problemas ao circuito de flotação, conforme veremos na Seção 8.5. A Figura 8.1-c ilustra um concentrado de silvita (KCl) produzido por flotação na usina de Taquari-Vassouras (Leal Filho et al, 2006).



Figura 8.1 – Ilustração de amostras do mineral silvita (a), halita (b) e do concentrado da flotação (c).

### 8.1 Preparação e controle de salmouras

A flotação de sais solúveis difere daquelas aplicadas a outros minerais industriais (apatita, barita, fluorita, feldspato, quartzo, grafita, talco) pelo fato de que a polpa é constituída por partículas minerais suspensas em soluções saturadas (salmouras) pelos próprios íons que constituem tais minerais. Deste modo, salmouras contêm altíssima concentração de eletrólitos (de 7 a 10 mol/dm<sup>3</sup>), como K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e esta particularidade traz

implicações tecnológicas muito importantes que serão discutidas nesta seção. Para garantir um bom desempenho do processo de concentração, assim como para evitar problemas no fechamento de balanços de massa e/ou metalúrgicos, é necessário que a equipe de processo de uma usina de flotação de sais solúveis detenha estrito controle da composição química da salmoura utilizada em suas operações de processamento mineral, assim como de seu grau de saturação. Informações sobre a composição química, massa específica e viscosidade dinâmica da salmoura de Taquari-Vassouras é apresentada na Tabela 8.1. Para manter estável a saturação da salmoura durante a flotação, sua qualidade tem que ser continuamente monitorada com base nos resultados da Tabela 8.1.

A alta concentração de eletrólitos na polpa favorece a formação de um ambiente químico muito propício à corrosão, causando limitações quanto à escolha de materiais que serão utilizados em estruturas, dutos e equipamentos, além de cuidados especiais de conservação e manutenção dos mesmos, visando à preservação de sua vida útil. A salmoura oferece limitação à solubilidade dos coletores, sendo necessário adaptar tamanho de cadeia e sua saturação à temperatura da água do processo. Neste caso, em locais onde ocorrem bruscas variações de temperatura entre o dia e a noite, coletores devem ser especialmente formulados para cada situação particular.

Tabela 8.1 - Características de uma Salmoura Típica de Taquari-Vassouras (Leal Filho et al, 2006)

Variáveis	Magnitude das Variáveis
Massa Específica	1.230 kg/m <sup>3</sup>
Concentração de NaCl	19,0%
Concentração de KCl	11,6%
Concentração de MgCl <sub>2</sub>	1,6%
Viscosidade Dinâmica	1,8 cP (a 40°C) 2,8 cP (a 23°C)

Salmouras apresentam viscosidade muito maior que a água comumente utilizada na flotação de outros tipos de minerais industriais. A 40°C, a água pura apresenta viscosidade dinâmica ( $\eta$ ) de 0,7cP, enquanto uma salmoura típica de Taquari-Vassouras exibe  $\eta=1,8\text{cP}$  (Tabela 8.1). Aumento de viscosidade implica em aumento do tempo de indução e, conseqüentemente, diminuição da eficiência de adesão bolha/partícula. Tal situação fica ainda mais crítica quando a flotação de silvita é conduzida na presença de carnalita (KCl.MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), visto que a viscosidade da solução aumenta à medida que cresce a concentração de Mg<sup>2+</sup> na salmoura, conforme ilustra a Figura 8.2.

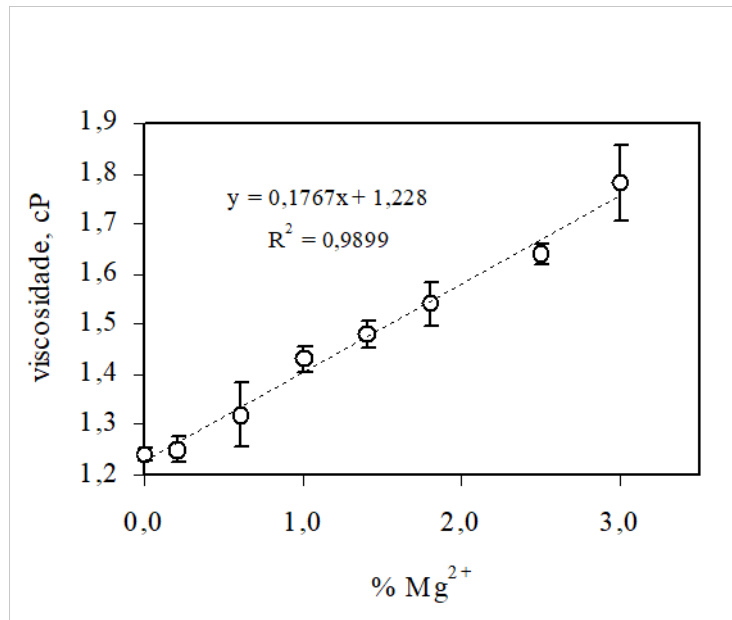


Figura 8.2 – Influência da concentração de  $Mg^{2+}$  na salmoura versus viscosidade dinâmica da solução a uma temperatura de 40 °C (Leal Filho et al, 2006).

## 8.2 Potencial zeta de partículas de halita e silvita imersas em salmoura

No que concerne à interface mineral/solução, devido à altíssima força iônica que caracteriza as salmouras (~5M), a Dupla Camada Elétrica encontra-se tão comprimida que pode apresentar espessura de uma única monocamada, refletindo no valor muito próximo de zero do potencial eletrocinético (potencial zeta) das partículas de silvita e halita suspensas na polpa (Tabela 8.2). Deste modo, não é realista esperar que uma interação de natureza eletrostática entre íon coletor (amina primária) e cargas de sinal oposto presentes na interface mineral/solução seja responsável pela adsorção do mesmo na superfície da silvita.

Tabela 8.2 – Potencial zeta de partículas de halita e silvita oriundas da mina de Taquari-Vassouras, imersas em salmoura preparada com minério da mesma mina.

Minerais	Potencial Zeta (mV)
Halita	6±2
Silvita	4±2

Fonte: Leal Filho, L.S. medidas realizadas pelo próprio pesquisador dentro do Projeto AMIRA P 260.

### 8.3 Íons do tipo “water structure makers” versus “water structure breakers”

A literatura fornece evidências de que a alta concentração de íons em salmouras e a hidratação desses mesmos íons modificam a estrutura da água, tanto “bulk” como superficial e, por esta razão, influenciam o comportamento de sais solúveis no processo de flotação (Hancer e Miller, 2000; Hancer, Celik e Miller, 2001). Por isto é válido rever o conceito de íons do tipo *water structure makers* e *water structure breakers*. Devido à larga utilização destes dois termos na literatura internacional, optamos por manter a denominação original em língua inglesa.

Dependendo do tipo de sal presente no sistema de flotação, seus constituintes podem agir como formadores (“makers”) ou destruidores (“breakers”) da estrutura da água no estado líquido. Este fenômeno pode ser visualizado através de resultados de medidas da viscosidade de soluções salinas em função concentração do sal (Figura 8.2). “Structure makers” são íons pequenos (tais como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) e, por isto, exibindo alta concentração de carga. Devido a isto, eles são capazes de coordenar muitas moléculas de água, reforçando a estrutura do líquido. “Structure breakers” (tal como  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) são íons grandes e, por isto, sua carga está diluída em um grande volume. Por isto, eles não coordenam moléculas, favorecendo a desestruturação do líquido.

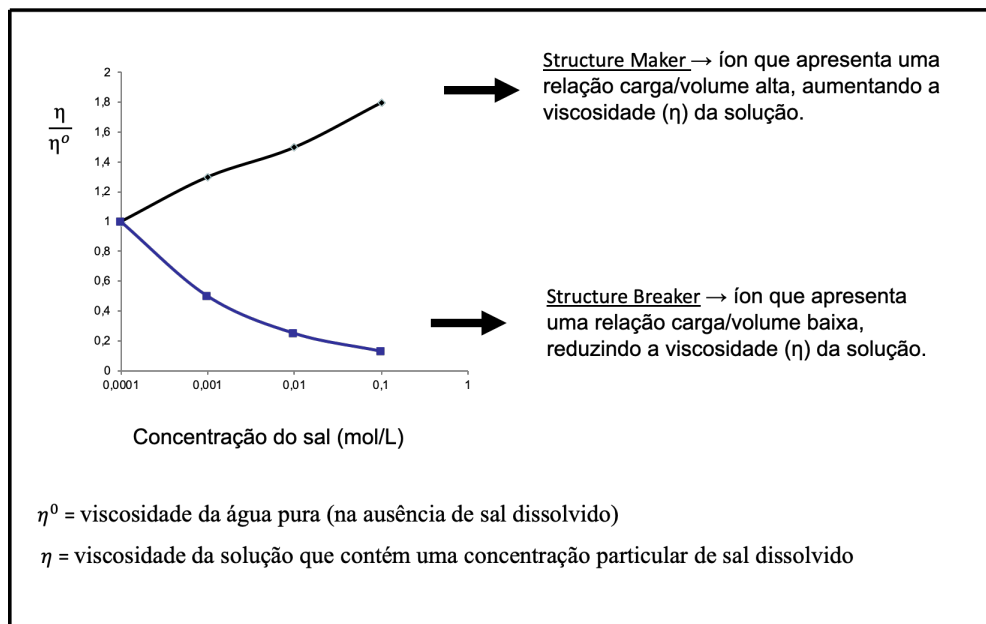


Figura 8.3 – Comportamento da viscosidade de soluções aquosas de sais compostos do tipo “water structure makers” versus “water structure makers”.

A Figura 8.4 coloca ânions e cátions em ordem decrescente do caráter “maker” versus “breaker”. Nela, vemos que o cátion  $K^+$ , presente na estrutura da silvita ( $KCl$ ) possui caráter acentuadamente mais “breaker” do que o cátion  $Na^+$ , presente na estrutura da halita ( $NaCl$ ). Por isto, é de se esperar que a água existente na interface halita/solução exiba uma estruturação muito mais acentuada do que a água presente na interface silvita/solução. O fato da camada de água existente na superfície dos minerais estar mais estruturada ou menos estruturada vai facilitar ou dificultar a adsorção do agente coletor na interface mineral/solução. Isto é o que veremos na Seção 8.4.

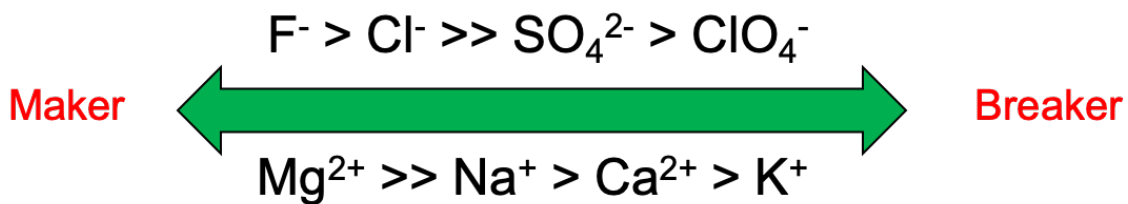


Figura 8.4 – Comparação entre o caráter “water structure maker” versus “water structure breaker” de alguns íons.

#### 8.4 A seletividade da separação halita/silvita por flotação

Dentro do universo dos minerais que compõem o minério de Taquari-Vassouras, destacam-se duas espécies: silvita ( $KCl$ ) e halita ( $NaCl$ ) que, juntas, correspondem a aproximadamente 96% da massa do minério. Na ausência de agente coletor, partículas de silvita apresentam ângulo de contato ( $\theta$ ) de variando na faixa  $7^\circ < \theta < 13^\circ$ , enquanto partículas de halita apresentam  $\theta = 0^\circ$  (Hancer et al, 2001). Em termos práticos, é possível dizer que o mineral halita é naturalmente hidrofílico, enquanto o mineral silvita apresenta hidrofobicidade natural muito pouco pronunciada, haja vista o seu baixo ângulo de contato. Deste modo, para que partículas de silvita sofram adesão a bolhas de ar e se reportem ao produto flutuado, é necessário o uso de um agente coletor capaz de se concentrar na interface silvita/solução. No caso de Taquari-Vassouras, o coletor utilizado é uma amina primária hidrogenada com cadeia hidrocarbônica contendo no mínimo 18 carbonos (Figura 8.5). Hancer e colaboradores (2001) postulam que aminas se adsorvem seletivamente na interface silvita/solução através de pontes de hidrogênio entre os átomos de hidrogênio existentes no grupo funcional amina ( $-NH_3^+$ ) e o cloro presente na interface mineral/solução.

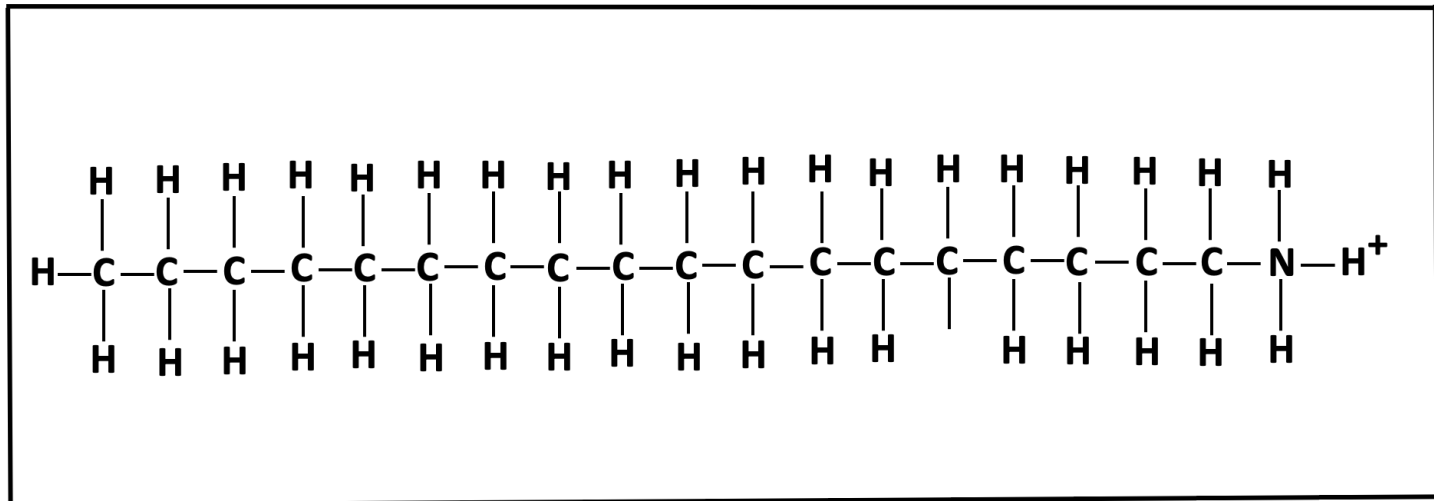


Figura 8.5 – Estrutura de uma amina primária contendo 18 carbonos na cadeia hidrocarbônica.

Uma vez que a interface halita/solução possui uma camada de água bastante estruturada ( $\text{Na}^+$  se comporta como “structure maker”), a interação entre espécies coletoras ( $\text{RNH}_3^+$ ) com sítios da interface mineral/solução não é facilitada. A consequência disto é que as partículas desse mineral sofrem pouca adsorção de coletor e permanecem hidrofílicas. No caso da silvita, uma vez que se trata de um mineral portador do cátion  $\text{K}^+$  que se comporta como “structure breaker”, a camada de água existente na interface mineral/solução não é estruturada, o que facilita a adsorção de espécies coletoras. Nesta diferença de comportamento reside a seletividade da separação halita/silvita por flotação.

## 8.5 Perda de seletividade na presença de carnalita

O desempenho da flotação de silvita fica bastante comprometido pela presença de carnalita ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) no minério que alimenta a usina de concentração. Isto porque a presença de carnalita causa aumento na concentração de  $\text{Mg}^{2+}$  na salmoura e, conseqüentemente, altera as propriedades físico-químicas não somente da solução (Figura 8.2), como também o ângulo de contato da silvita (Figura 8.6), que é o mineral que se deseja flotar. Isto contribui para uma diminuição da recuperação de KCl da flotação.

Quando bolhas de ar entram em contato com partículas minerais, existe entre ambas um filme aquoso que precisa se romper para que ocorra a adesão entre partícula e bolha. O tempo necessário para o colapso desse filme aquoso se chama tempo de indução ( $\tau$ ). O fato da presença de  $\text{Mg}^{2+}$  na salmoura aumentar sua viscosidade dinâmica faz com que o filme aquoso demore mais tempo para se romper, ou seja, ocorre um aumento no tempo de indução ( $\tau$ ). Isto contribui para um atraso na cinética de adesão entre partículas

hidrofóbicas e bolhas de ar em virtude do aumento de  $\tau$ , levando a perdas de recuperação de KCl. Para que a adesão tenha sucesso, o tempo de indução tem que ser menor do que o tempo de contato entre partícula e bolha. Se o aumento da viscosidade da salmoura causa aumento no tempo de indução, então as bolhas de ar entram em contato com as partículas candidatas a flotar, mas falham em aderir, tendo que tentar novamente várias vezes até ter sucesso. Como o tempo de residência de partículas minerais nas células de flotação não é infinito, o número de tentativas é limitado. Mesmo que a adesão tenha sucesso, o fato de exigir múltiplas tentativas atrasa a cinética do processo.

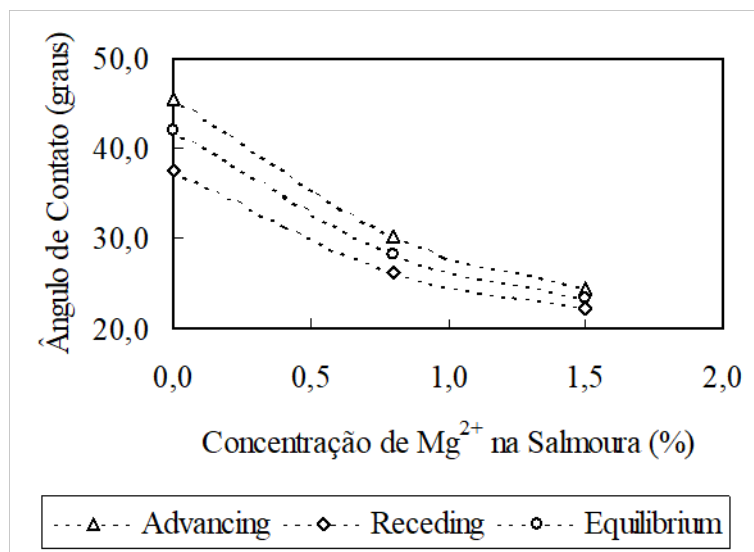


Figura 8.6 – Ângulo de contato do mineral silvita (KCl) após condicionamento com agente coletor (amina primária) versus concentração de  $Mg^{2+}$  na salmoura (29° C).

O aumento da concentração de  $Mg^{2+}$  na salmoura altera seu equilíbrio de solubilidade, pois o potássio tende a se precipitar na forma de KCl para ceder lugar na salmoura para o magnésio. Conforme ilustra a Figura 8.7, a precipitação de KCl sobre partículas de halita (mineral de ganga) cria sítios na interface halita/solução aptos a sofrerem adsorção do agente coletor (amina primária) e, com isto, favorecer a flotação de partículas de ganga (halita) em cuja superfície cristais de KCl se precipitaram e favoreceram a adsorção do agente coletor. A consequência disto é a perda de qualidade do concentrado de silvita (produto flotado), visto que seu teor de KCl é reduzido e o teor de NaCl é aumentado. O fenômeno da ativação das partículas de halita ilustrado na Figura 8.7 foi proposto por cientistas do Ian Wark Research Institute, da Universidade do Sul da Austrália, dentro do projeto AMIRA P 260.

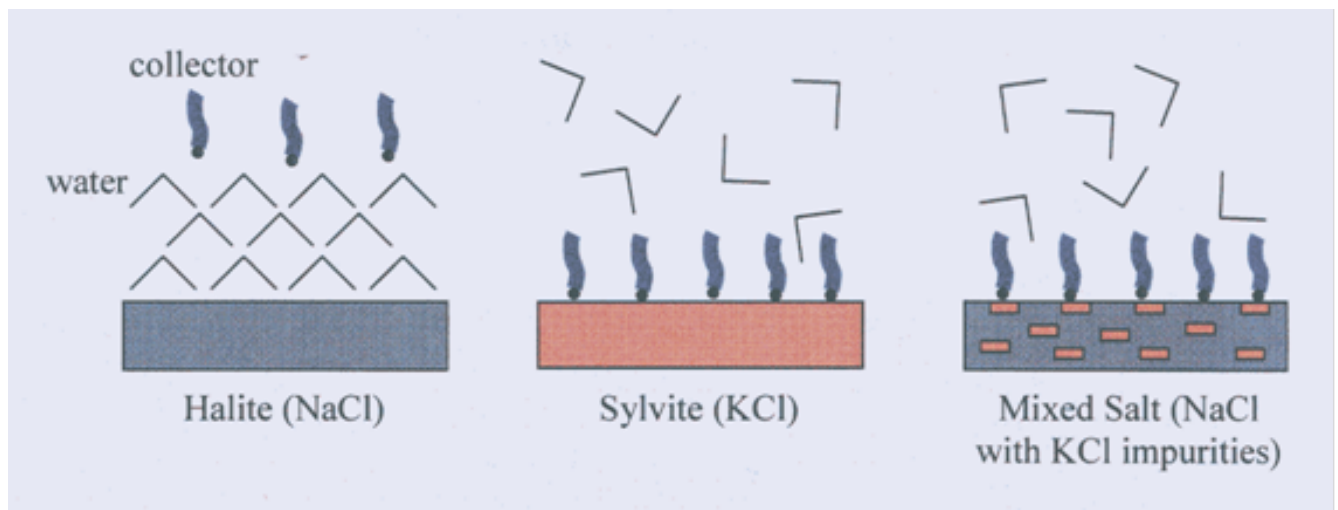


Figura 8.7 – Precipitação de KCl na superfície de partículas de halita e o consequente favorecimento da adsorção de coletor na interface halita/solução (AMIRA, 2005).

## Referências

- AMIRA (2005). **Study case on Taquari-Vassouras Plant – Project P 260 D - Final report**, Adelaide, 125p.
- Hancer, M.; Celik, M.S.; Miller, J.D. (2001) The significance of interfacial water structure in soluble salt flotation systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, 235, pp. 150-161.
- Hancer, M.; Miller, J.D. (2000) The flotation chemistry of potassium double salts: schoenite, kainite and carnallite. **Minerals Engineering**, 13, pp. 1483-1493.
- Leal Filho, L.S.; Masini, E.; Moura, R.L. (2006) Flotação de cloreto de potássio (silvita). **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios, volume 4, Flotação – O Estado da arte no Brasil**. Chaves, A.P. (editor), Editora Signus, São Paulo, pp. 235-245.