

APLICAÇÃO DA TEORIA DLVO E DO CÁLCULO DA CONSTANTE DE HAMAKER NA FLOTAÇÃO DE ULTRAFINOS DE MINÉRIO DE FERRO

APPLICATION OF DLVO THEORY AND CALCULATION OF HAMAKER CONSTANT IN IRON ORE ULTRAFINE FLOTATION

João Paschoal Duarte Porto

Aluno de Graduação da Nanotecnologia, 7º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM: agosto 2019 a julho de 2020,
joapaschoal99@gmail.com

Marta Duarte da Fonseca de Albuquerque

Orientadora, Eng. Metalúrgica e de Materiais, D.Sc.
mduarte@cetem.gov.br

RESUMO

Muito tem sido estudado a respeito do desperdício gerado pela flotação em larga escala feita ao redor do Globo. Atualmente ainda não existe um método economicamente eficiente capaz de recuperar seletivamente as partículas ultrafinas dos minerais de ferro, as quais acabam não sendo aproveitadas e misturadas à ganga silicática. Com isso, além da perda em recuperação, a quantidade de rejeito gerado é muito alta com o conseqüente aumento da capacidade das barragens. Esses fatores são responsáveis por alavancar muitos estudos sobre recuperação de partículas ultrafinas e como as mesmas interagem entre si e com as outras partículas, em um meio aquoso, proporcionado na polpa de flotação. Neste trabalho, as interações entre ultrafinos de hematita e quartzo e do coletor oleato de sódio foram estudadas, buscando uma janela de seletividade na flotação direta de ultrafinos de hematita. A partir da teoria DLVO e do cálculo da constante de Hamaker, uma simulação foi realizada bem como estudos de potencial zeta, realizados com ultrafinos de quartzo e hematita. Os melhores resultados de valor de pH, para a interação hematita - quartzo - oleato, foram encontrados para os valores de pH 9 e 11, onde as partículas ultrafinas estavam mais dispersas, uma vez que a barreira energética para ocorrer heteroagregação das mesmas ultrapassava $100 \times 10^{-20} \text{J}$.

Palavras-chave: flotação, ultrafinos, agregação de partículas.

ABSTRACT

Much has been studied about the waste generated by large-scale flotation around the globe. Currently, there is still no economically efficient method capable of selectively recovering the ultrafine particles of iron minerals, which end up not being used and mixed with silica gangue. Thus, in addition to the loss in recovery, the amount of waste generated is very large with the consequent increase in the capacity of the dams. These factors are responsible for boosting many studies on recovery of ultrafine particles and how they interact with each other and with the other particles, in an aqueous medium, provided in the flotation pulp. In this study, the interactions between hematite and quartz ultrafine and the sodium oleate collector were studied, looking for a selectivity window in the direct flotation of hematite ultrafine. From the DLVO theory and the calculation of the Hamaker constant, a simulation was performed as well as studies of zeta potential, carried out with quartz and hematite ultrafines. The best results of pH value, for the hematite - quartz - oleate interaction, were found for pH values 9 and 11, where the ultrafine particles were more dispersed, since the energy barrier for their heteroaggregation exceeded $100 \times 10^{-20} \text{J}$.

Keywords: flotation, ultrafine, particle aggregation.

1. INTRODUÇÃO

No processo de flotação direta da hematita os coletores mais utilizados são os ácidos graxos, com o intuito de coletar seletivamente a hematita e deprimir a ganga silicatada. O oleato de sódio (ácido oleico saponificado) tem sido muito utilizado nesse processo alcançando recuperação de hematita bem alta, como 95% (LOPES et al., 2009). Porém muitos desses estudos são compostos por uma etapa de deslamagem, na qual o objetivo é justamente retirar os finos, que dificultam o processo e desregulam a seletividade dos reagentes.

Dessa maneira, é importante compreender o papel das partículas finas, entender como elas interagem entre si e com o meio ao redor e desenvolver uma maneira de aproveitar seus minerais, que geralmente são considerados rejeitos.

A teoria DLVO descreve as forças de interação entre partículas em meio aquoso, forças atrativas (van der Waals) e repulsivas (eletrostática), em função da distância, levando em consideração propriedades de superfície dos materiais, como área superficial, pH e a constante de Hamaker. A matemática por trás dessa teoria já está bastante consolidada (HOGG et al., 1966) e foi utilizada para simular e prever as interações de todos os sistemas possíveis formados por finos de hematita e quartzo e oleato de sódio.

Assim, um estudo teórico, com o uso da teoria DLVO sobre a interação dos finos e a dependência dessa interação com a faixa de pH estudada, foi realizado. Além disso, as curvas de energia potencial *versus* distância, que possibilitaram estabelecer as interações conforme as concentrações e valores de pH usados para destacar a flotabilidade dos ultrafinos de hematita, também foram obtidas.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo desse estudo foi obter os valores da constante de Hamaker de precipitados do coletor oleato de sódio e, com a aplicação da teoria de DLVO, realizar uma avaliação da interação entre ultrafinos (quartzo e a hematita) e o oleato de sódio em um meio aquoso, nas condições de flotação.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

Foram utilizadas amostras minerais de alta pureza, com origem do estado de Minas Gerais, tanto de hematita quanto de quartzo, os quais foram peneirados ($<20\mu\text{m}$) e posteriormente lavados com KOH antes de serem utilizados no equipamento Zetasizer. O oleato de sódio foi produzido a partir da reação de saponificação do ácido oleico em uma concentração de 1%.

3.2. Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta foram realizadas no Malvern–Zetasizer (modelo Nanosizer ZS) para todos os materiais de estudo numa faixa de pH entre 2 e 12. Foram feitas medidas com dois eletrólitos (NaCl e KCl na mesma concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$). O pH da amostra foi ajustado com soluções de KOH e HCl diluídas em diferentes concentrações. Contudo, foram obtidas curvas de potencial zeta *versus* pH para os ultrafinos e para os precipitados de oleato de sódio, este em três diferentes concentrações: 70 ppm, 200 ppm e 500 ppm.

3.3. Distribuição do Tamanho das Partículas

O tamanho médio das partículas de oleato foi obtido, também, por meio do equipamento Malvern–Zetasizer (modelo Nanosizer ZS), nas mesmas condições utilizadas para as medidas de potencial zeta.

3.4. Constante de Hamaker

A constante de Hamaker é um parâmetro importante descrito a partir das interações de van der Waals, que pode ser calculado tanto individualmente, pela Equação 1, quanto para um sistema de materiais 1 e 2 em um meio 3, Equação 2 (LINS, 1995). Valores para a constante de Hamaker de minerais como o quartzo e hematita já são conhecidos pela literatura (MANTELL, 1958), porém nesse estudo foi realizado o cálculo da mesma para o oleato de sódio resultando num valor igual a $2,15 \times 10^{-20}$ J.

$$A_{111} = \frac{3}{4} k_b T \frac{(\varepsilon-1)^2}{(\varepsilon+1)^2} + \frac{3h\nu_{UV}(n^2-1)^2}{16\sqrt{2}(n^2+1)^{3/2}} \quad (1)$$

$$A_{132} = (\sqrt{A_{111}} - \sqrt{A_{333}})(\sqrt{A_{222}} - \sqrt{A_{333}}) \quad (2)$$

onde k_b é a constante de Boltzmann, T a temperatura, ε a constante dielétrica do meio, para água 79, h a constante de Planck, ν_{UV} é a principal frequência de absorção eletrônica na região do ultravioleta e n é o índice de refração do material na região do visível.

3.5. Teoria DLVO

As curvas de energia de interação entre os materiais analisados foram estimadas pela teoria DLVO, a qual depende tanto de forças atrativas de van der Waals, Equação 3, quanto da eletrostática repulsiva, Equação 4 (BOTARI et al., 2012).

$$\Delta G_{vdW} = -\frac{A_{132}a_1a_2}{6(a_1+a_2)H_0} \quad (3)$$

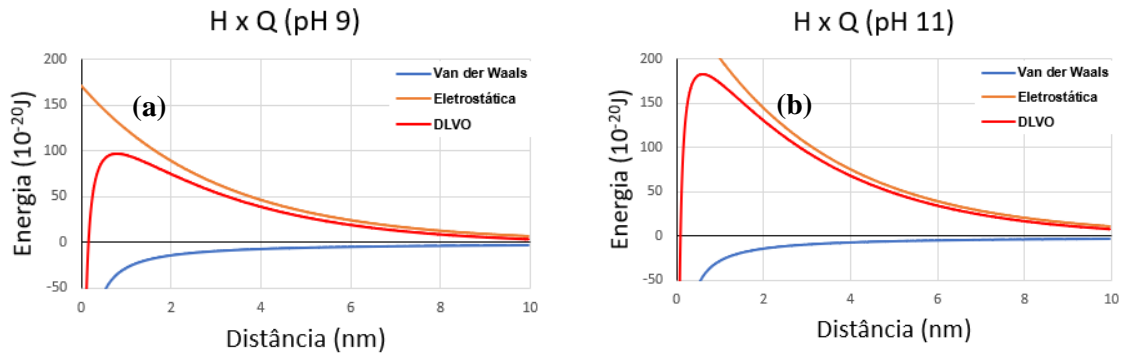
$$\Delta G_{ELE} = 32\pi\varepsilon_a \left[\frac{a_1a_2}{2(a_1+a_2)} \right] \left(\frac{k_bT}{Ze} \right)^2 \tanh\left(\frac{Ze\gamma_1}{4k_bT}\right) \tanh\left(\frac{Ze\gamma_2}{4k_bT}\right) e^{-kH_0} \quad (4)$$

onde ε_a é o produto da permissividade do vácuo com a constante dielétrica do meio, a é o raio da partícula, Z é a valência do íon, γ o potencial zeta, k é o comprimento de Debye-Huckel e H_0 é a distância entre as partículas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma planilha, feita no Excel, foi automatizada para calcular os gráficos referentes à teoria DLVO, utilizando-se as equações mostradas anteriormente. Com isso, foi possível criar um banco de dados de forma rápida e eficiente para futuros estudos.

A partir dessa planilha foram obtidas curvas de interação entre os sistemas hematita x hematita, quartzo x quartzo e hematita x quartzo para os valores de pH entre 2 e 12. Os melhores resultados foram encontrados para valores de pH iguais a 9 e 11, como pode ser visto na Figura 1 (a e b), onde as partículas finas estavam mais dispersas, uma vez que a barreira energética para que as mesmas se agregassem ultrapassava 100×10^{-20} J. A prioridade foi selecionar um pH onde o sistema hematita x quartzo estivesse desagregado, facilitando a flotação.



Figuras 1: Curvas de interação do sistema hematita x quartzo: (a) pH 9 e (b) pH 11.

A Figura 2 (a e b) mostra a variação do potencial zeta em função do pH e a distribuição do tamanho de precipitados de oleato em função do pH, respectivamente, que são parâmetros necessários para calcular as interações pela teoria DLVO. Ainda assim, as varreduras mostradas na Figura 2 (a e b), são coerentes com o esperado. As curvas de Potencial zeta em função do pH (Figura 2 (a)), determinaram o PIE (ponto isoelétrico de carga) nos valores de pH de 3,13, para uma concentração de 200 ppm de oleato de potássio e de 5,59 para 500 ppm, enquanto os valores de potencial zeta, na curva obtida para uma concentração de 70 ppm, apresentou-se com os valores negativos, para toda a faixa de pH estudada. Uma mesma tendência foi observada no formato das curvas obtidas, as quais mostraram uma diminuição dos valores de potencial zeta em função do aumento do pH, o que é esperado levando-se em consideração o aumento da concentração dos íons OH^- (MALVERN, 2012). Da mesma forma pode ser visto na Figura 2 (b), de acordo com a literatura, a mudança das atividades das espécies de oleato ocorrem entre os valores de pH 6 e 8,5 ($[\text{RCOOH}_{(\text{aq})}]$ para $[\text{RCOO}^-]$), onde no gráfico estão representadas pelos picos seguidos de vales no mesmo intervalo e valores de pH (OLIVEIRA et al., 1987).

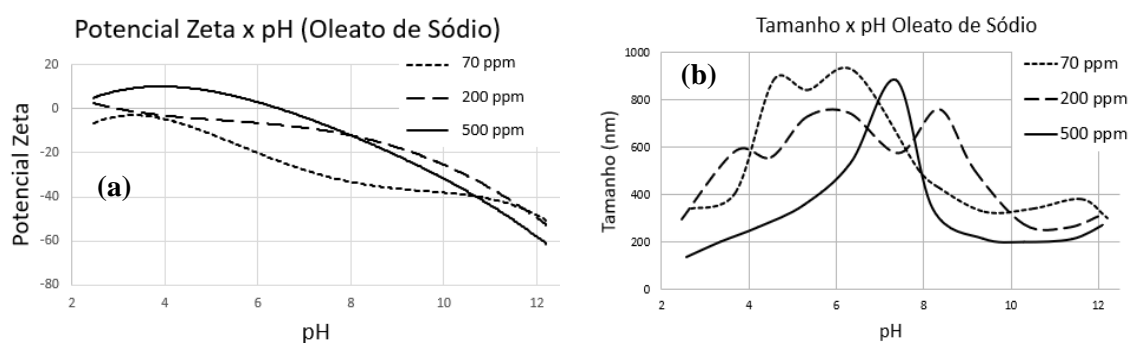


Figura 2: (a) Variação do potencial zeta em função do pH para o oleato de sódio nas concentrações de 70, 200 e 500 ppm e (b) distribuição do tamanho das partículas de oleato de sódio em função do pH.

As medidas de potencial zeta obtidas para os precipitados de oleato de sódio permitiram que o mesmo fosse incluído no estudo de interações a partir da teoria DLVO. Foram formuladas diversas curvas, nos valores de pH, entre 9 e 11, para as concentrações de 70, 200 e 500 ppm, para os sistemas hematita x oleato de sódio e quartzo x oleato de sódio. Os melhores resultados teóricos de interação são mostrados na Figura 3 (a e b), os quais foram obtidos em pH 11 e na concentração de 200 ppm para o oleato de sódio.

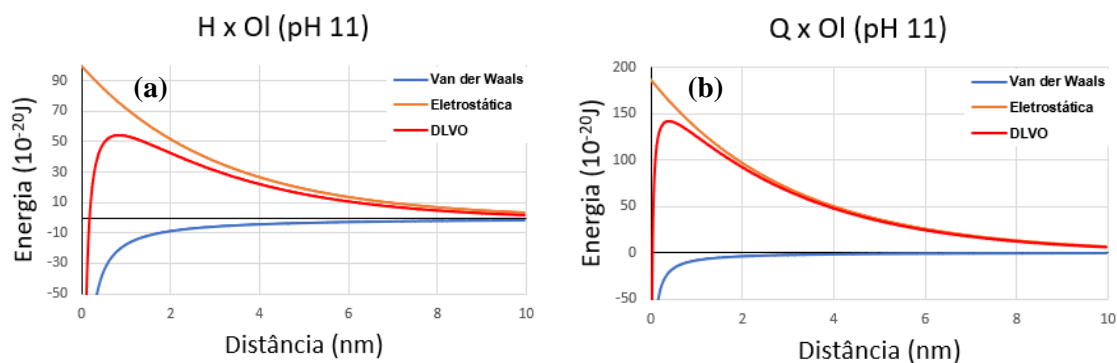


Figura 3: (a) Teoria DLVO para o sistema hematita x oleato de sódio (200 ppm) em pH 11 e (b) Teoria DLVO para o sistema quartzo x oleato de sódio (200 ppm) em pH 11.

O sistema da Figura 3 (b) mostra uma barreira energética aproximadamente, três vezes maior do que o da Figura 3 (a), $142 \times 10^{-20} \text{ J}$ e $55 \times 10^{-20} \text{ J}$, respectivamente. Com isso a probabilidade do oleato se agregar à hematita é bem maior do que o mesmo se agregar ao quartzo, possibilitando o processo de flotação direta da hematita.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho uma metodologia foi utilizada para o cálculo da Constante de Hamaker de precipitados do coletor oleato de sódio bem como a aplicação da Teoria DLVO na agregação e flotação de ultrafinos de hematita. O valor da constante de Hamaker encontrado para o oleato foi igual a $2,15 \times 10^{-20}$ J. As curvas de interação entre os sistemas hematita x hematita, quartzo x quartzo e hematita x quartzo, também foram obtidas para os valores de pH entre 2 e 12. Os melhores resultados de valor de pH na interação hematita x quartzo x oleato, foram encontrados para os valores de pH 9 e 11, onde as partículas ultrafinas estavam mais dispersas, uma vez que a barreira energética para que as mesmas se agregassem ultrapassava 100×10^{-20} J.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Marta Albuquerque e à Marisa B. M. Monte pela oportunidade de fazer uma Iniciação Científica no CETEM e por toda a ajuda. Gostaria de agradecer também a todos os integrantes do Laboratório de Química de Superfícies do CETEM. Meu agradecimento é extensivo ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica a mim concedida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOTARI, A.; BERNARDO, L.D.; DANTAS, A.D.B. Análise e modelação matemática da interação entre partículas na filtração direta utilizando a teoria coloidal. **Eng Sanit Ambient**, v.17, n.1, p.81-94, 2012.

HOGG, R., HEALY, T. W., & FUERSTENAU, D. W. Mutual coagulation of colloidal dispersions. **Transactions of the Faraday Society**, v.62, p.1638-1651, 1966.

LINS, FF. **Uma metodologia para cálculo da constante de Hamaker de minerais e aplicação da teoria X-DLVO à agregação e flotação de talco**. 1995. Tese (Doutorado). COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro (Brasil).

LOPES, G.M.; LIMA, R.M.F. Flotação direta de minério de ferro com oleato de sódio. **Rev. Esc. Minas**, v.62, n.3, p.323-329, 2009.

MALVERN. **Zetasizer Nano Series User Manual**. Malvern Instruments Ltd. Set. 2012. 270p.

MANTELL, C. L. (ed. in chief). **Engineering Materials Handbook**. McGraw-Hill Company, New York, 1960p, 1958.

OLIVEIRA, J. F., ADAMIAN, R., Adsorção de ácido oléico em cassiterita e fluorita, II Encontro do Hemisfério Sul Sobre Tecnologia Mineral- **XII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia**, v.1, p. 297-311, Rio de Janeiro, 1987.