

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

**Estudo da Flotabilidade e Carga Superficial da Wollastonita na Presença de
Amina e Ácido Oleico**

Autor: Ana Paula Martins Soares
Orientadora: Professora Rísia Magriotis Papini
Co-orientador: Professor Paulo Roberto de Magalhães Viana

Fevereiro/2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Ana Paula Martins Soares

ESTUDO DA FLOTABILIDADE E CARGA SUPERFICIAL DA WOLLASTONITA NA
PRESENÇA DE AMINA E ÁCIDO OLÉICO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas
Gerais

Área de Concentração: Tecnologia Mineral
Orientadora: Professora Rísia Magriotis Papini
Co-orientador: Professor Paulo Roberto de Magalhães Viana

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2015

Aos meus pais, aos meus irmãos e
aos meus sobrinhos queridos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Sérvulo e Das Dores, aos meus irmãos e sobrinhos por todo amor e apoio.

Aos professores Paulo Roberto de Magalhães Viana e Rísia Magriotis Papini pela oportunidade, orientação, confiança e ensinamentos.

Aos professores da pós-graduação pelo aprendizado e contribuição à minha formação.

À aluna de iniciação científica Isabella Schettini, pelo apoio e dedicação durante a realização dos testes.

À Poyry Tecnologia e ao Marcelo Azevedo pela flexibilidade que permitiu a conclusão desse trabalho.

Às minhas amigas Dih e Dafne por me ouvirem e tornarem meus dias mais alegres. À Dafne, em especial, pelo apoio e conselhos durante o desenvolvimento desse trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS E RELEVÂNCIA.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. GEOLOGIA.....	4
3.2. MERCADO CONSUMIDOR.....	6
3.3. SILICATOS.....	6
Inossilicatos.....	7
Estrutura e carga superficial dos silicatos.....	9
3.4. MINERAIS ACESSÓRIOS.....	12
Diopsídio.....	12
Calcita.....	13
Quartzo.....	13
Feldspato.....	13
3.5. ADSORÇÃO DE REAGENTES.....	13
A dupla camada elétrica.....	13
3.6. REAGENTES.....	16
Ácidos carboxílicos.....	17
Aminas.....	17
Modelo de adsorção de reagentes.....	18
3.7. MICROFLOTAÇÃO - WOLLASTONITA.....	20
3.8. SIMULAÇÃO ATOMÍSTICA - WOLLASTONITA.....	25
3.9. MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE - WOLLASTONITA.....	26
3.10. MICROFLOTAÇÃO E POTENCIAL ZETA - CALCITA.....	27
3.11. MICROFLOTAÇÃO E POTENCIAL ZETA - QUARTZO E MICROCLINA.....	30
4. METODOLOGIA.....	37
4.1. Obtenção e preparação dos minerais.....	37
4.2. Caracterização.....	37
4.3. Reagentes.....	37
4.4. Potencial zeta.....	38
4.5. Testes de flotabilidade em tubo de hallimond.....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1. Difração de Raios-X.....	40
5.2. Testes de Potencial Zeta.....	40
Wollastonita.....	40

Diopsídio.....	42
5.3. Testes de Microflotação em Tubo de Hallimond.....	43
Wollastonita	43
Diopsídio.....	44
5.4. Comparação entre os minerais testados e demais minerais acessórios.....	45
Flotação com acetato de dodecilamina	45
Flotação com oleato de sódio	48
6. CONCLUSÕES.....	53
7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	55
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	56
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
10. REFERÊNCIAS CONSULTADAS.....	60
11. ANEXOS	61

ANEXOS

ANEXO I - Difratoograma da wollastonita.....	62
ANEXO II - Difratoograma do diopsídio.....	64
ANEXO III - Resultados Potencial Zeta – wollastonita e diopsídio.....	66
ANEXO IV - Resultados Microflotação – wollastonita e diopsídio.....	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1. Esboço geológico simplificado do Estado de Goiás (CPRM – Serviço Geológico do Brasil).....	5
Figura 3-2. Foto da wollastonita tirada em laboratório com auxílio de microscópio óptico - UFMG.....	7
Figura 3-3. Inossilicato de cadeia simples.....	8
Figura 3-4. Cadeias de SiO ₃ nos piroxênios (a) e no piroxenóide wollastonita (b). (Adaptado de LIEBAU, 1959).....	9
Figura 3-5. Reação reversível na interface quartzo-água.....	10
Figura 3-6. Modelo da dupla camada elétrica (PERES e MONTE, 2010).....	15
Figura 3-7. Diagrama de distribuição de espécies para um ácido carboxílico (VIANA, 2006).....	17
Figura 3-8. Características de solução de dodecilamina, 5x10 ⁻⁵ M (VIANA, 2006).	18
Figura 3-9. Dupla camada elétrica para adsorção de um coletor aniônico com formação de hemimicelas.....	20
Figura 3-10. Flotação e ângulo de contato da wollastonita em função da concentração de diamina em pH natural (adaptado de PRABHAKAR et al., 2005).	22
Figura 3-11. Modelo de adsorção de Gaudin-Fuerstenau (Modelo da Hemimicela) (VIANA, 2006).....	23
Figura 3-12. Imagem MEV da wollastonita em pó (HOU et al., 2013).....	26
Figura 3-13. Potencial zeta da calcita em equilíbrio com solução aquosa e ar em função do pH e agitação (adaptado de SOMASUNDARAN e AGAR, 1967).....	28
Figura 3-14. Determinação do ponto de carga zero a partir da flotação da calcita com acetato de dodecilamina (adaptado de SOMASUNDARAN e AGAR, 1967).....	28
Figura 3-15. Potencial zeta da calcita em função do pH (adaptado de PUGH e STENIUS, 1985).	29

Figure 3-16. Flotabilidade da calcita (adaptado de PUGH e STENIUS, 1985).....	30
Figura 3-17. Potencial Zeta para o quartzo e microclina em função do pH (adaptado de VIDYADHAR e RAO, 2007).....	31
Figura 3-18. Potencial zeta do quartzo em função do pH na presença de diamina (adaptado de VIDYADHAR e RAO, 2007).....	32
Figura 3-19. Potencial Zeta da microclina em função do pH na presença de diamina (adaptado de VIDYADHAR e RAO, 2007).....	33
Figura 3-20. Flotabilidade de quartzo e microclina considerando diamina e oleato de sódio como coletores (adaptado de VIDYADHAR e RAO, 2007).....	33
Figura 3-21. Variação do potencial zeta do quartzo e microclina em faixa ampla de pH (adaptado de VIANA, 2006).	34
Figura 3-22. Variação do potencial zeta do quartzo e microclina em faixa ampla de pH, em solução $1 \times 10^{-4} \text{M}$ de dodecilamina (adaptado de VIANA, 2006).	35
Figura 3-23. Microflotação do quartzo e microclina com acetato de dodecilamina, $1 \times 10^{-4} \text{M}$ em faixa ampla de pH (adaptado de VIANA, 2006).....	36
Figura 3-24. Microflotação de quartzo e microclina com oleato de sódio em faixa ampla de pH (adaptado de VIANA, 2006).....	36
Figura 4-1. Tubo de Hallimond modificado.	39
Figura 5-1. Potencial Zeta da wollastonita da presença de nitrato de sódio, dodecilamina e ácido oleico.	41
Figura 5-2. Potencial Zeta do diopsídio da presença de nitrato de sódio, dodecilamina e ácido oleico.	42
Figura 5-3. Microflotação da wollastonita na presença de dodecilamina e ácido oleico.	44
Figura 5-4. Microflotação do diopsídio na presença de dodecilamina e ácido oleico. ...	45

Figura 5-5. Curvas de flotabilidade da wollastonita e diopsídio com acetato de dodecilamina.....	46
Figura 5-6. Determinação do ponto de carga zero a partir da flotação da calcita com acetato de dodecilamina (adaptado de SOMASUNDARAN e AGAR, 1967).....	47
Figura 5-7. Flotabilidade da wollastonita com amina.	47
Figura 5-8. Microflotação com acetato de dodecilamina, $1 \times 10^{-4} \text{M}$ em faixa ampla de pH (adaptado de VIANA, 2006).	48
Figura 5-9. Flotabilidade da wollastonita com oleato de sódio.....	49
Figura 5-10. Flotabilidade do diopsídio com oleato de sódio.	49
Figura 5-11. Curvas de flotabilidade da wollastonita e diopsídio com oleato de sódio.	50
Figura 5-12. Flotabilidade da calcita (adaptado de PUGH e STENIUS, 1985).....	51
Figura 5-13. Microflotação de quartzo e microclina com oleato de sódio em faixa ampla de pH (adaptado de VIANA, 2006).	51

LISTA DE TABELAS

Tabela III-1. Ponto de carga zero (PCZ OU PIE) de alguns silicatos.....	12
Tabela III-2. Minerais e reagentes coletores mais comuns (VIANA, 2006).....	16
Tabela III-3. Divisão dos modelos de adsorção para óxidos e silicatos (VIANA, 2006).	19
Tabela V-1. Resumo de resultados para potencial zeta e flotabilidade.....	52

RESUMO

A wollastonita é um silicato de cálcio amplamente usado nos Estados Unidos e na Ásia principalmente como corretivo das propriedades do solo para a agricultura, na fabricação de concretos com alta resistência, na indústria cerâmica e como substituto do amianto, este último extremamente nocivo ao homem. No Brasil, este uso é dependente de importações e ainda é incipiente frente ao potencial agrícola e da construção civil no país. A possibilidade de flotação seletiva da wollastonita brasileira, com destaque para os depósitos do estado de Goiás, aumentaria significativamente as possibilidades de uso industrial deste mineral. Ressalta-se que a literatura sobre o assunto é escassa e incompleta e o processo de flotação ainda não é usado para a concentração da wollastonita dos depósitos brasileiros devido, entre outros fatos, às dificuldades inerentes à seletividade da separação da wollastonita em relação aos outros silicatos que compõem o minério. Diante desse contexto, o presente trabalho teve como objetivo conhecer detalhadamente o comportamento do potencial zeta e a flotabilidade da wollastonita e diopsídio com amina e ácido oleico buscando a flotação seletiva destes minerais, além de comparar os resultados com os principais minerais acessórios da wollastonita (calcita, quartzo e feldspato). Os resultados indicaram possibilidade de separação seletiva da wollastonita em relação ao diopsídio utilizando oleato de sódio entre pH 7 e 8. Outras janelas de seletividade identificadas foram separação de calcita da wollastonita utilizando dodecilamina em torno de pH 6, separação de calcita da wollastonita utilizando oleato de sódio em torno de pH 10 e separação de microclina da wollastonita utilizando o acetato de dodecilamina em torno de pH 3.

Palavras-chave: wollastonita, silicato, microflotação, potencial zeta.

ABSTRACT

Wollastonite is a calcium silicate that is widely used in The United States and Asia mainly as a corrective of soil properties for agriculture, in manufacturing of high-strength concrete, in ceramics industry and as a substitute for asbestos, which is very harmful to human health. In Brazil, this use is dependent on imports and still incipient when related to the agricultural and civil construction potential recognized in the country. The possibility of selective flotation of Brazilian's wollastonite, emphasizing the recent deposits discovered in Goiás, would increase significantly the prospects of industrial use of this mineral. Furthermore, the academic reference on the subject is yet unexplored and uncompleted and the flotation process is not yet used to concentrate wollastonite of Brazilian deposits due to inherent difficulties in the selectivity on the separation of wollastonite from others silicates which comprise the ore, among other facts. In this context, this work aimed to know in detail the zeta potential behavior and the flotability of wollastonite and diopside with amine and oleic acid in order to enable the selective flotation of these minerals. Also, compare the results with the main accessory minerals of wollastonite (calcite, quartz and feldspar). The results indicated the possibility of selective flotation of wollastonite relative to diopside using sodium oleate between pH 7 and 8. Other selectivity windows identified consider calcite separation from wollastonite using dodecylamine around pH 6, calcite separation from wollastonite using sodium oleate around pH 10 and microcline separation from wollastonite using dodecylamine around pH 3.

Key-words: wollastonite, silicate, microflotation, zeta potential.

1. INTRODUÇÃO

A wollastonita é um inossilicato de cálcio natural, CaSiO_3 , cujo nome homenageia o químico inglês William Hyde Wollaston (1766 – 1828). Embora normalmente encontrada em sua forma pura, a wollastonita pode conter quantidades de ferro, magnésio, manganês, alumínio, potássio, sódio, ou estrôncio substituindo o cálcio na estrutura do mineral. Na sua forma pura a Wollastonita apresenta uma cor branca e certo brilho, no entanto sua cor pode variar em verde, bege, marrom, verde claro ou tons avermelhados, dependendo do grau e do tipo de impurezas.

A wollastonita é formada por processos metamórficos e magmáticos que envolvem rochas carbonáticas e magmáticas intrusivas. Quando o calcário sofre metamorfose e reage com a sílica sob altas temperaturas e pressões, são produzidos wollastonita e dióxido de carbono, conforme mostrado na equação (1) abaixo (KLEIN, 2002).



A composição teórica da wollastonita obtida através da reação acima é de 48,3% de CaO e 51,7% SiO_2 . Além desses dois constituintes básicos, ela pode apresentar traços de outros elementos como alumínio, ferro, manganês, magnésio e sódio (ANDREWS apud: DIKMEN, 2006). Os minerais acessórios mais comuns de minérios contendo wollastonita são calcita, diopsídio, quartzo e feldspatos.

A wollastonita é usada na produção de materiais cerâmicos, plásticos, tintas, produtos médicos, como corretor das propriedades dos solos na agricultura e para a fabricação de concreto de alta resistência. Além disso, a wollastonita vem substituindo o amianto devido a sua estabilidade química e resistência térmica (PRABHAKAR et al., 2005).

A maior produtora mundial de wollastonita é a China, seguida de Índia, EUA, México e Finlândia. No Brasil, a produção de wollastonita é inexistente e sua utilização é ainda incipiente frente ao potencial agrícola do país. Nesse contexto, a exploração dos recursos existentes no estado de Goiás substituiria grande parte da wollastonita importada e possibilitaria um aumento no uso industrial deste mineral que hoje é limitado também pelo alto preço do produto importado.

Contudo, os estudos sobre este tipo de mineral são escassos na literatura e pouco se tem feito frente aos recursos existentes em Goiás, uma vez que só recentemente identificou-se de forma apropriada a rocha portadora da wollastonita que foi comercializada em um passado recente como brita para a construção civil.

2. OBJETIVOS E RELEVÂNCIA

Os objetivos do presente trabalho são:

- Conhecer detalhadamente a flotabilidade da wollastonita com amina e ácido oleico através da realização de testes de microflotação;
- Caracterizar o comportamento da carga superficial da wollastonita através de medidas de potencial zeta;
- Comparar os resultados com estudos existentes dos demais minerais acessórios da wollastonita como calcita, feldspato e quartzo, possibilitando obter “janelas de seletividade” na flotação destes minerais.

O desenvolvimento desse trabalho pode abrir caminhos para possibilitar a produção de wollastonita no Brasil, diminuindo a necessidade de importações para aplicação na agricultura, na fabricação de concretos de alta resistência, na indústria cerâmica e como substituto do amianto.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. GEOLOGIA

Na região de Goianira-GO predomina o Complexo Granulítico Anápolis-Itauçu, pertencente à faixa de dobramentos Brasília. Este complexo é subdividido por alguns autores como paraderivados e ortoderivados. A região de Trindade-Goianira se encaixa nos ortoderivados, em que ocorrem Metagabros, metanoritos e metaanortositos. Os ortoderivados são caracterizados pela coloração cinza-esverdeada, estrutura foliada, granulação fina a média, textura granoblástica equigranular, sendo formados essencialmente por clinopiroxênio, ortopiroxênio, plagioclásio, biotita e hornblenda. Alguns litotipos mostram-se em bandas centimétricas: as claras de composição quartzo-feldspáticas e as escuras, ricas em máficos (piroxênio e anfibólio) (FERNANDES et al., 2010).

A Figura 3-1 mostra o mapa geológico do estado de Goiás.

No Complexo Granulítico Anápolis-Itauçu há evidências de metamorfismo de temperatura ultra-alta ($T > 900^{\circ}\text{C}$) (MORAES et al., 2007), o que é coerente com a maneira como a wollastonita é formada. A wollastonita proveniente da região de Goianira tem como minerais acessórios principais a calcita, o diopsídio, os feldspatos e o quartzo.

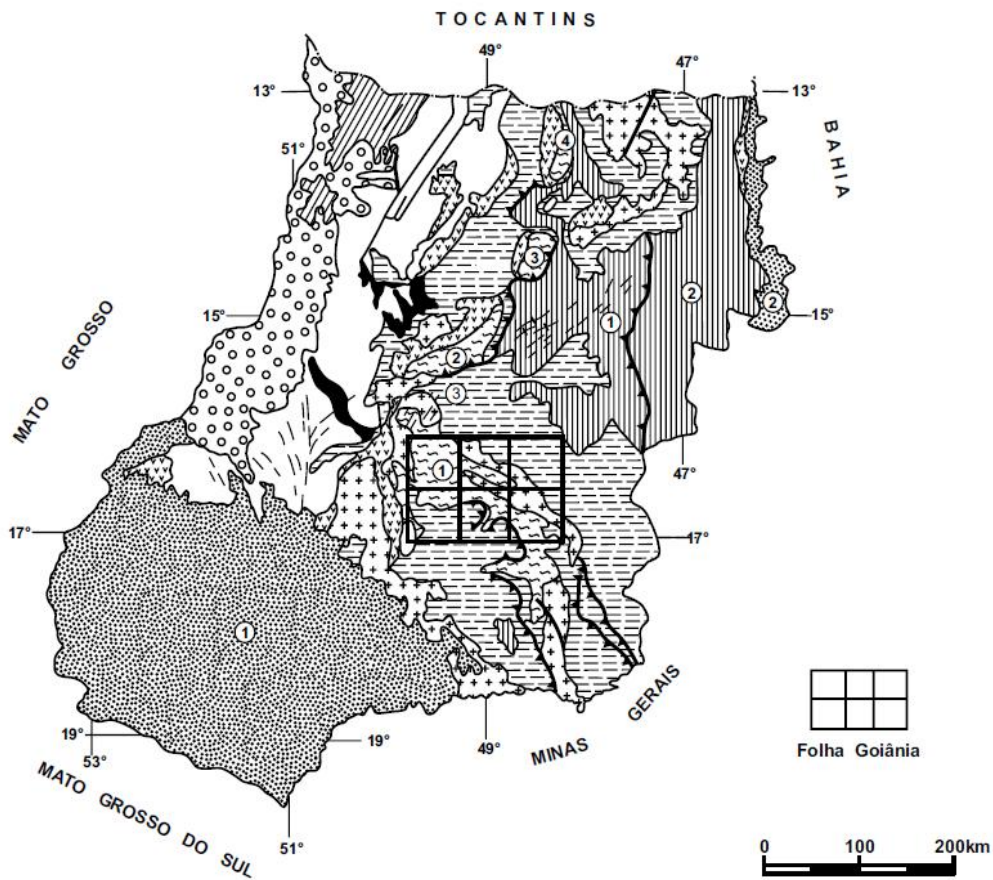


Figura 3-1. Esboço geológico simplificado do Estado de Goiás (CPRM – Serviço Geológico do Brasil).

3.2. MERCADO CONSUMIDOR

A wollastonita possui diversas propriedades físicas e químicas que a fazem ser um mineral industrial amplamente utilizado nos Estados Unidos e na Ásia no setor agrícola, na indústria de cerâmica e na construção civil para a fabricação de concreto de alta resistência. Dessa forma, a indústria da wollastonita é extremamente dependente das demandas desses setores.

O mercado mundial de cerâmica absorve cerca de 30% a 40% das vendas de wollastonita, seguido dos polímeros (plástico e borracha), com 30% a 35%, e as tintas com 10% a 15%. O restante é absorvido pelas indústrias de construção civil e metalúrgica. Em 2012, a China foi a maior produtora de wollastonita com produção de 300.000t de concentrado. Em 2013, a produção mundial de wollastonita foi estimada em torno de 550.000t, enquanto que em 2012 o número foi de aproximadamente 540.000t.

Os maiores depósitos de wollastonita estão na China, Finlândia, Índia, México e Estados Unidos. Depósitos menores são encontrados no Canadá, Chile, Kenya, Namíbia, África do Sul, Espanha, Sudão, Tadjiquistão, Turquia e Uzbequistão (VIRTA, 2013).

Informações mais detalhadas a respeito do mercado mundial de wollastonita são escassas uma vez que muitos países não informam a sua produção, ou quando a informam, o número é relativo à produção de 2 a 3 anos antes (VIRTA, 2014).

3.3. SILICATOS

Os silicatos constituem a maior e mais importante classe de minerais da crosta terrestre. A unidade fundamental da estrutura dos silicatos é o grupo aniônico $(\text{SiO}_4)^{4-}$, no qual quatro átomos de oxigênio circundam um átomo de silício em um arranjo tetraédrico. Cada átomo de oxigênio de um tetraedro de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ pode se ligar a outro átomo de oxigênio de outros grupos tetraédricos. Assim, o compartilhamento de oxigênios pode ocorrer de diversas formas possíveis, resultando em diferentes arranjos estruturais e, portanto, em diferentes grupos de silicatos (KLEIN, 2002).

Os silicatos dividem-se nos grupos citados abaixo, de acordo com a forma de compartilhamento dos íons de oxigênio e em função dos diferentes arranjos resultantes dessa forma de compartilhamento:

- Nesossilicatos ou Ortossilicatos;
- Sorossilicatos;
- Ciclossilicatos;
- Inossilicatos;
- Filossilicatos;
- Tectossilicatos.

Alguns cátions participam ativamente na composição da estrutura cristalina dos silicatos, tanto substituindo o silício, quanto agindo como elemento de ligação entre as unidades de tetraedros e octaedros. Entre esses cátions o Al^{3+} se destaca devido ao fato de ser o terceiro elemento mais abundante na natureza e poder coordenar tanto 4 quanto 6 oxigênios (VIANA et al., 2006).

Inossilicatos

A wollastonita é um piroxenóide pertencente ao grupo dos inossilicatos e apresenta hábito acicular, que atribui resistência mecânica aos materiais produzidos a partir desse mineral (Figura 3-2).



Figura 3-2. Foto da wollastonita tirada em laboratório com auxílio de microscópio óptico - UFMG.

O grupo dos inossilicatos é caracterizado pela ligação de tetraedros (SiO_4) compartilhando dois ou três oxigênios e formando cadeias “infinitas”, ligadas através de cátions (VIANA et al., 2006).



Figura 3-3. Inossilicato de cadeia simples.

Os inossilicatos podem ocorrer em cadeias simples (Piroxênios) ou em cadeias duplas (Anfibólios).

- Cadeias simples (Piroxênios): dois dos quatro oxigênios de cada tetraedro (SiO_4) são compartilhados com dois oxigênios de outro tetraedro, originando uma relação de Si:O de 1:3 e formando uma cadeia. A unidade básica dos piroxênios é $(\text{SiO}_3)^{2-}$ e a tendência é formar cristais de forma alongada (KLEIN, 2002).
- Cadeias duplas (Anfibólios): cada tetraedro compartilha dois ou três oxigênios de forma alternada, originando uma relação de Si:O de 4:11 e formando cadeias duplas. A unidade básica dos anfibólios é $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$ (KLEIN, 2002).

Grupo dos piroxenóides

Além dos piroxênios, existem alguns silicatos que também apresentam relação de Si:O de 1:3, porém com estruturas que diferem daquelas encontradas para os piroxênios. O grupo dos piroxenóides apresentam, assim com o grupo dos piroxênios, estruturas contendo cátions com coordenação octaédrica entre as cadeias de SiO_3 , entretanto a geometria das cadeias nos piroxenóides não é do tipo simples, com extensão infinita e distância de repetição de aproximadamente $5,2\text{Å}$ ao longo da direção da cadeia (Figura 3-4). Em lugar destas, as cadeias dos piroxenóides são torcidas e apresentam uma distância de repetição maior. No caso da wollastonita, a menor distância de repetição da cadeia consiste em três tetraedros torcidos com uma distância de repetição de $7,1\text{Å}$ (KLEIN, 2002).

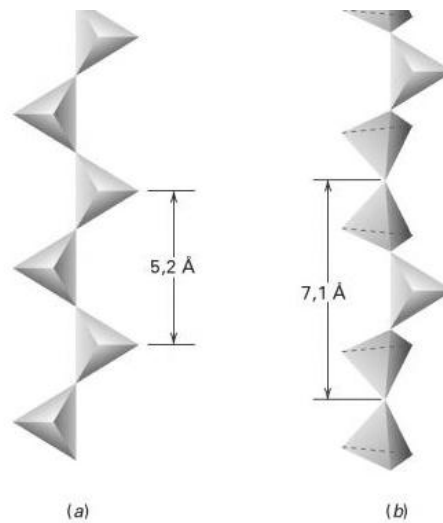


Figura 3-4. Cadeias de SiO_3 nos piroxênios (a) e no piroxenóide wollastonita (b).
(Adaptado de LIEBAU, 1959).

Estrutura e carga superficial dos silicatos

A carga superficial dos silicatos tem sua origem primária nas ligações químicas não totalmente satisfeitas eletricamente e na posição relativa destas ligações na estrutura cristalina, que é determinada pela superfície de quebra associada ou não a planos de clivagem (MANSER apud: VIANA et al., 2006). Sendo assim, a geração de carga superficial pode ser atribuída primordialmente às superfícies quebradas, ou não completadas, onde as ligações estão eletricamente insatisfeitas (SPOSITO apud: VIANA et al., 2006). Estas superfícies, com ligações incompletas e, portanto com sítios de cargas tanto negativas quanto positivas, tendem a reagir fortemente com a água devido à polaridade das moléculas da água. Na ausência de outros íons, sítios positivos e negativos da superfície reagem com íons OH^- e H^+ fazendo com que a carga superficial seja dependente do pH (VIANA et al., 2006). A Figura 3-5 ilustra esquematicamente esta reação reversível tomando como exemplo o quartzo (FUERSTENEAU apud: VIANA et al., 2006).

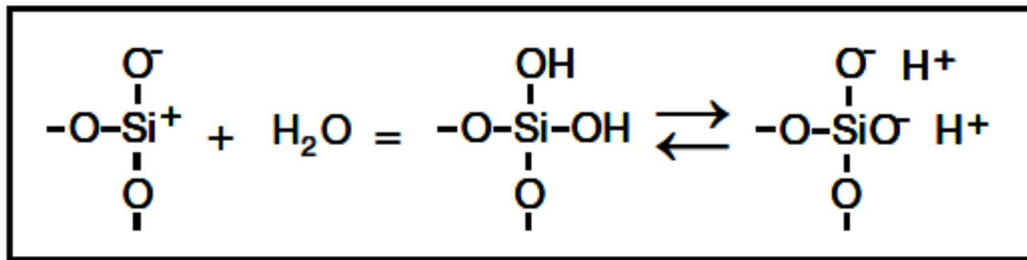


Figura 3-5. Reação reversível na interface quartzo-água.

Fuerstenau e Raghavan, 1977, sugerem que a reação geral que estabelece o aparecimento de cargas em óxidos pode ser descrita conforme mostrado abaixo:



M é o cátion, MOH(superfície) são sítios hidroxilados superficiais neutros, MOH²⁺ são sítios positivos e MO⁻ são os sítios negativos. Quando os números de sítios positivos e negativos se igualam, em um valor específico de pH, tem-se a superfície neutralizada e essa condição é definida como o ponto de carga zero (PCZ) ou ponto isoelétrico (PIE), dependendo do método usado para a medição da carga.

PCZ (ponto de carga zero): logaritmo negativo da atividade de um dos íons determinadores de potencial (IDP) correspondente à carga real de superfície nula. É determinado por medida direta de adsorção dos IDP.

PIE (ponto isoelétrico): logaritmo negativo da atividade de IDP para a qual a carga líquida no plano de cisalhamento é nula. É obtido pela medida de potencial zeta, na presença de um eletrólito indiferente de forma a reduzir a possibilidade de que os IDP povoem a camada de Gouy. Caso H⁺ e OH⁻ sejam os IDP, o pH em que o potencial zeta se anula será o pH do PIE ou simplesmente PIE.

No presente trabalho, a abordagem será sempre referente a ponto isoelétrico (PIE) para as medidas de potencial zeta realizadas, e não ponto de carga zero (PCZ). A revisão bibliográfica presente neste trabalho poderá se referir a ponto isoelétrico (PIE) ou ponto de carga zero (PCZ).

Inossilicatos

Os inossilicatos de cadeia simples ou dupla ao serem fragmentados tendem a ter um grande número de ligações silício-oxigênio quebradas em conjunto preferencial com

as ligações cátion-oxigênio, que ocupam os sítios de cátions maiores, onde as ligações são mais fracas. Isto dá origem às superfícies de clivagem características desse grupo de minerais. As superfícies geradas são, portanto, hidrofílicas e também anisotrópicas dependendo da relação entre planos de faces e basal. De uma maneira geral, ao longo das cadeias a sílica é portadora de uma carga negativa de forma constante e a parte terminal das cadeias, basal, consiste essencialmente de ligações silício-oxigênio quebradas (VIANA et al., 2006).

Os dados da Tabela III-1 indicam que o PCZ da grande maioria dos inossilicatos se situa em torno de pH 3,0 (VIANA et al., 2006). A sensibilidade ao pH na flotação dos inossilicatos com o uso de dodecilamina é maior que a dos nesossilicatos, porém grande parte dos inossilicatos não flota bem com o coletor aniônico ácido oleico. Entretanto, a wollastonita apresenta um comportamento diferente respondendo bem à flotação utilizando ácidos carboxílicos.

Tabela III-1. Ponto de carga zero (PCZ OU PIE) de alguns silicatos.

Grupo de Silicato	Mineral	Fórmula Química	pH do PCZ ou IEP
Nesosilicatos	Forsterita	Mg ₂ SiO ₄	4,1
	Faialita	Fe ₂ SiO ₄	5,7
	Olivina	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄	4,1
	Tefroita	Mn ₂ SiO ₄	6,0 ; 5,7
	Grossularita	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	4,7
	Almandina	Fe ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	5,8
	Andradita	Ca ₃ (Fe,Ti) ₂ (SiO ₄) ₃	3,5 ; 4,4 ; < 2
	Zircônia	ZrSiO ₄	5,8
	Topázio	Al ₂ (SiO ₄)(OH,F) ₂	3,5
	Andaluzita	Al ₂ SiO ₅	7,2 ; 5,2 ; 7,8 ; 6,2
	Sillimanita	Al ₂ SiO ₅	6,8 ; 5,6 ; 8,0
	Cianita	Al ₂ SiO ₅	7,8 ; 6,2 ; 5,2
	Granada	A ₃ B ₂ (SiO ₄) ₃	4,4
	Ciclossilicatos	Berilo	Be ₃ Al ₂ (Si ₆ O ₁₈)
Cordierita		Al ₃ (Mg,Fe) ₂ (Si ₅ AlO ₁₈)	3,5
Inossilicatos Cadeia Simples	Enstatita	(Mg,Fe)SiO ₃	3,8
	Diopsídio	CaMg(SiO ₃) ₂	2,8
	Espodumênio	LiAl(SiO ₃) ₂	2,6 ; 2,3 ; 3,0
	Jadeita	NaAl(SiO ₃) ₂	2,2
	Rodonita	MnSiO ₃	2,8
	Augita	[Ca,Na,Mg,Fe ⁺⁺ ,Mn,Fe ⁺⁺⁺ ,Al,Ti] [(Si,Al) ₂ O ₆]	2,7 ; 3,8 ; 4,5
Inossilicatos Cadeia Dupla	Amosita	(Fe,Mg) ₇ (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂	3,0
	Cummingtonita	(Mg,Fe) ₇ (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂	5,2
	Crocidelita	Na ₂ Fe ⁺⁺ ₃ Fe ⁺⁺⁺ ₂ (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂	3,3
Filossilicatos	Caolinita	Al ₄ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₈	3,4
	Talco	Mg ₆ (Si ₈ O ₂₀)(OH) ₄	3,6
	Muscovita	K ₂ Al ₄ (Al ₂ Si ₆ O ₂₀)(OH,F) ₄	1,0 ; 3,2 ; 0,95
	Biotite	K(Mg,Fe,Mn) ₃ [(OH,F) ₂ AlSi ₃ O ₁₀	0,4 ; 0,41
	Montmorilonita	(Al _{1,67} Mg _{0,33})(OH) ₂ (Si ₄ O ₁₀) Na _{0,33} (H ₂ O) ₄	2 ; < 1
	Crisotila	Mg ₆ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₈	12,4
Lepidolita	K(Li, Al) ₂₋₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	1,6 ; 2,3 ; 2,6 .	
Tectossilicatos	Microclina	K(AlSi ₃ O ₈)	1,5 ; 1,8 ; 1,9 ; 2,4
	Ortoclásio	K(AlSi ₃ O ₈)	1,4 ; 1,7
	Sanidina	K(AlSi ₃ O ₈)	1,7
	Albita	Na(AlSi ₃ O ₈)	1,9 ; 2,3 ; 2,0
	Anortita	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)	2,0 ; 2,4 ; 3,6
	Oligoclásio	(Na,Ca)(AlSi ₃ O ₈)	1,5
	Anortoclásio	(K,Na)(AlSi ₃ O ₈)	1,6
	Quartzo	SiO ₂	1,4 ; 1,8 ; 2,0 ; 2,3

3.4. MINERAIS ACESSÓRIOS

Diopsídio

O diopsídio é um silicato pertencente ao grupo dos inossilicatos de cadeia simples, de fórmula química CaMg(SiO₃)₂ e ponto isoelétrico em torno de pH 3,0 (VIANA et al., 2006). Esse mineral é comum em rochas metamórficas, sendo geralmente resultado do metamorfismo termal de um silicato e de uma rocha carbonática rica em magnésio (KLEIN, 2002).

Apesar de ser um mineral muito fracamente magnético, uma forma utilizada de separar o diopsídio da wollastonita é através da separação magnética de alta intensidade.

O presente trabalho abordará no capítulo 5 os resultados dos testes realizados com o diopsídio.

Calcita

A calcita é um carbonato, com fórmula química CaCO_3 e ponto isoelétrico em torno de pH 6,0 (VIANA et al., 2006). Esse mineral é comum em rochas sedimentares, como o calcário (KLEIN, 2002).

Quartzo

O quartzo é um silicato pertencente ao grupo dos tectossilicatos, de fórmula química SiO_2 . O ponto isoelétrico ocorre na faixa de pH de 1,5 e 2,5 (VIANA et al., 2006). É um mineral muito comum e abundante, ocorrendo numa grande variedade de ambientes geológicos (KLEIN, 2002).

Os tectossilicatos são estruturas em que cada tetraedro compartilha os quatros oxigênios, gerando estruturas tridimensionais de composição unitária $(\text{SiO}_2)^0$. A fragmentação dos tectossilicatos sempre implicará na quebra de tetraedros de sílica ou alumínio.

Feldspato

O grupo dos feldspatos pertence ao grupo dos tectossilicatos, assim como o quartzo. O ponto isoelétrico varia em torno de 2,0 e 4,0, dependendo do tipo de mineral. Os minerais desse grupo são compostos por tetraedros coordenados por Si e Al e interligados pelos oxigênios dos vértices. Estes minerais ocorrem comumente nos pegmatitos (VIANA et al., 2006).

3.5. ADSORÇÃO DE REAGENTES

A dupla camada elétrica

A maioria das partículas adquire uma carga elétrica na superfície quando colocadas em solução, seja por ionização da superfície, dissolução de íons, adsorção de íons provenientes da solução ou até mesmo defeitos na rede cristalina dos minerais. Muitas

vezes, a carga elétrica resultante na superfície do mineral é fortemente dependente do pH da solução.

O deslocamento do surfactante e de outras espécies presentes na solução em direção à superfície da partícula pode ocorrer por ações elétricas ou eletrostáticas e, ainda, através de forças moleculares de van der Waals, de hidratação ou ligação química (BRUYN e AGAR, 1962, apud: PERES e MONTE, 2010).

A adsorção física é caracterizada por uma ação rápida, ocorrência de forças de van der Waals, possibilidade de formação de multicamadas de adsorção e fácil dessorção. Já a adsorção química é caracterizada por uma ação lenta, ocorrência de transformações químicas, apenas formação de monocamadas e dessorção mais difícil (RABOCKAY, 1979).

A dupla camada de Stern-Gouy-Chapman

A teoria da dupla camada de Stern-Gouy-Chapman representa uma evolução de modelos anteriores da dupla camada elétrica e atualmente é o modelo mais utilizado para descrever a estrutura da dupla camada elétrica em sistemas coloidais e considera a influência dos eletrólitos na carga superficial da partícula.

Uma das mais importantes contribuições da teoria de Stern, além da combinação dos modelos de Helmholtz e Gouy-Chapman foi considerar os efeitos da adsorção específica, isto é, os íons poderiam ser adsorvidos na superfície por forças de caráter não eletrostático. Segundo o modelo de Stern, nas vizinhanças da superfície uma primeira camada estacionária seria formada por íons adsorvidos à superfície por adsorção específica ou forças eletrostáticas. O restante dos íons, de carga oposta àquela da superfície e necessários à neutralização, estariam espalhados por efeito da agitação térmica, decrescendo exponencialmente sua concentração, de acordo com a teoria de Gouy-Chapman (PERES e MONTE, 2010).

Grahame (BOCKRIS e REDDY, 1973) completou o modelo de Stern ao considerar os efeitos da adsorção específica subdividindo a camada estacionária de Stern em duas partes, caracterizadas por dois planos (Figura 3-6). O Plano Interno de Helmholtz (PIH), lugar geométrico do centro dos íons desidratados, pelo menos parcialmente, e especificamente adsorvidos, e o Plano Externo de Helmholtz (PEH), onde estariam adsorvidos os contra-íons (de carga contrária à superfície) hidratados, coincidindo esse (o PEH) com o plano de Stern. Esta extensão é conhecida como o modelo de Helmholtz e Grahame ou de tripla camada elétrica (TL) (PERES e MONTE, 2010).

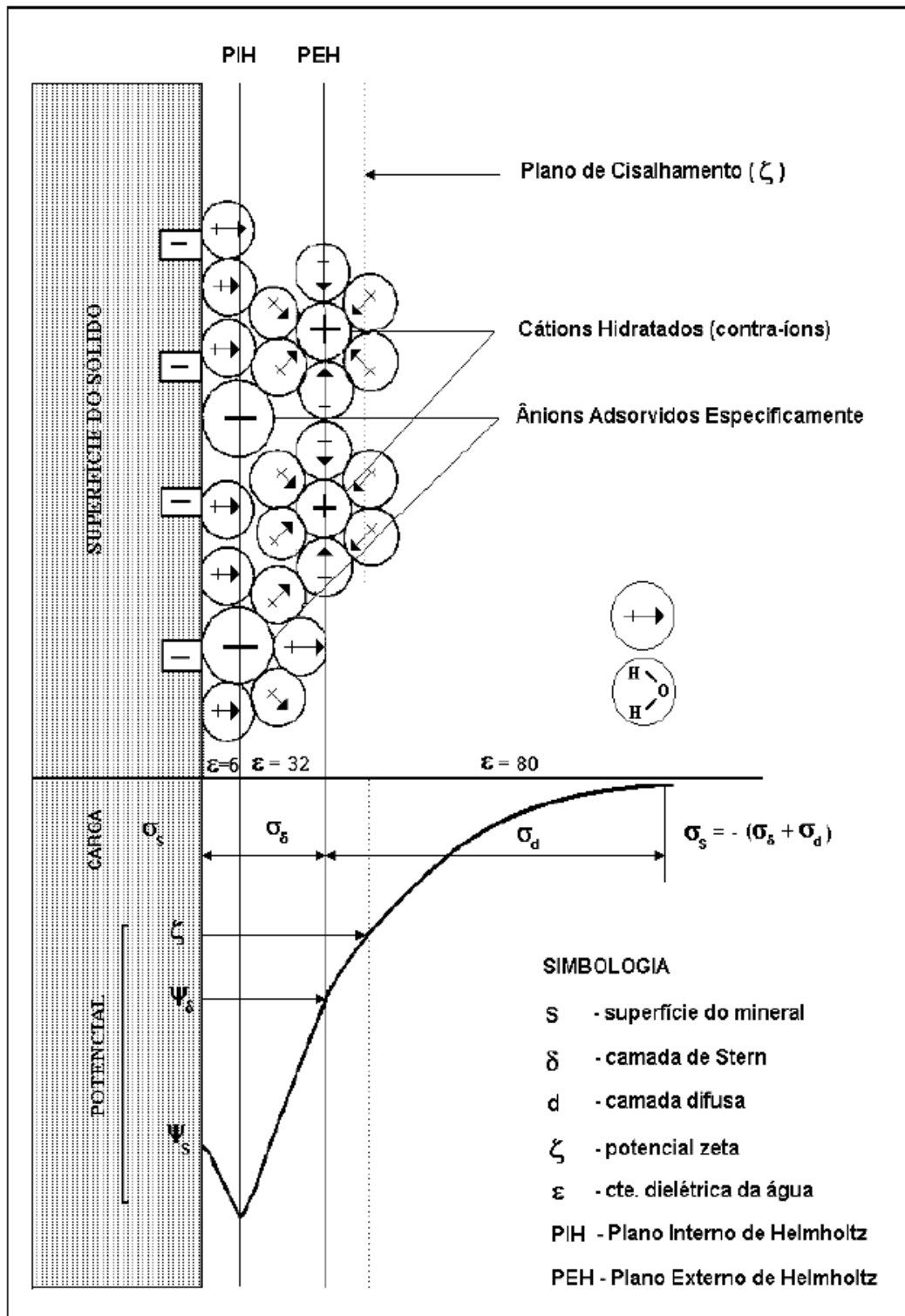


Figura 3-6. Modelo da dupla camada elétrica (PERES e MONTE, 2010).

3.6. REAGENTES

As aminas e os ácidos carboxílicos são amplamente utilizados em diversos sistemas de flotação e constituem os principais reagentes usados na flotação de silicatos. O estudo da química desses reagentes em solução é de fundamental importância, pois a natureza e a forma do reagente em solução, em função do pH, podem influenciar diretamente a adsorção do reagente nas superfícies dos minerais. A Tabela III-2 mostra alguns minerais de acordo com o grupo mineralógico a que pertencem e os reagentes coletores mais comuns usados para a flotação destes minerais. Constata-se que, com exceção dos sulfetos e elementos nativos, as aminas e/ou ácidos carboxílicos estão presentes na flotação de inúmeros minerais de todos os demais grupos mineralógicos (VIANA et al., 2006).

Tabela III-2. Minerais e reagentes coletores mais comuns (VIANA, 2006).

Classificação Mineralógica			Exemplos de Minerais	Exemplos de Reagentes Coletores	
Sulfetos			calcocita, bornita, galena, esfalerita, calcopirita, pirita, molibdenita, pentlandita	xantatos, tiofosfatos e tiocarbamatos	
Não Sulfetos	Elementos Nativos	Metálicos	ouro, prata, platinóides	ditiofosfatos, monotiofosfatos e xantatos	
		Não Metálicos	carvão, enxofre, grafita	cresóis, querosene e óleo de pinho	
	Baixa Solubilidade	Óxidos	Óxidos	hematita, ilmenita, cromita	aminas e ácidos carboxílicos
			Hidróxidos	brucita, goethita	aminas e ácidos carboxílicos
		Silicatos	willemita, quartzo, feldspatos, espodumênio	aminas e ácidos carboxílicos	
	Levemente Solúveis	Carbonatos		calcita, dolomita, cerussita	aminas, ácidos carboxílicos e ácido fosfórico (derivados orgânicos)
		Boratos		boracita	ácidos carboxílicos
		Sulfatos/Cromatos		anglesita, barita, celestita	ácidos carboxílicos
		Tungstos/Molibdatos		scheelita, wolframita	aminas e ácidos carboxílicos
		Fosfatos/Arsenatos/Vanadatos		apatita, monazita, vivianita, eritrina	ácidos carboxílicos, hidroxamatos e sarcosina
	Sais Solúveis	Haletos		fluorita	ácidos carboxílicos
				silvita	aminas
		halita	ácidos carboxílicos		

Os coletores são reagentes que atuam na interface sólido-líquido com o objetivo de alterar a superfície mineral de hidrofílica para hidrofóbica. Os ácidos carboxílicos, quando ionizados, são aniônicos, enquanto as aminas são catiônicas. Ambos os coletores pertencem ao grupo dos compostos ionizáveis não-tio, que possuem as seguintes propriedades:

- I. Propensão à hidrólise ou dissociação em função da variação do pH da solução, afetando fortemente a atividade superficial através da predominância da espécie iônica ou da molecular. De forma geral, a forma iônica atua como coletor e a molecular como espumante.
- II. Diminuição da tensão interfacial na interface ar/solução, quando presentes em solução diluída.

III. Tendência a formar micelas, no caso de homólogos de cadeia longa.

Ácidos carboxílicos

Os ácidos carboxílicos apresentam propriedades de eletrólitos fracos que se dissociam em solução aquosa e essa dissociação leva à predominância da forma molecular ou iônica em função do pH da solução. Em faixa de pH ácida predomina a espécie molecular enquanto que em faixa de pH mais alcalina predomina a espécie iônica, conforme é ilustrado pela Figura 3-7. As constantes de dissociação dos ácidos carboxílicos indicam, portanto a proporção de cada espécie, iônica ou molecular (VIANA, 2006).

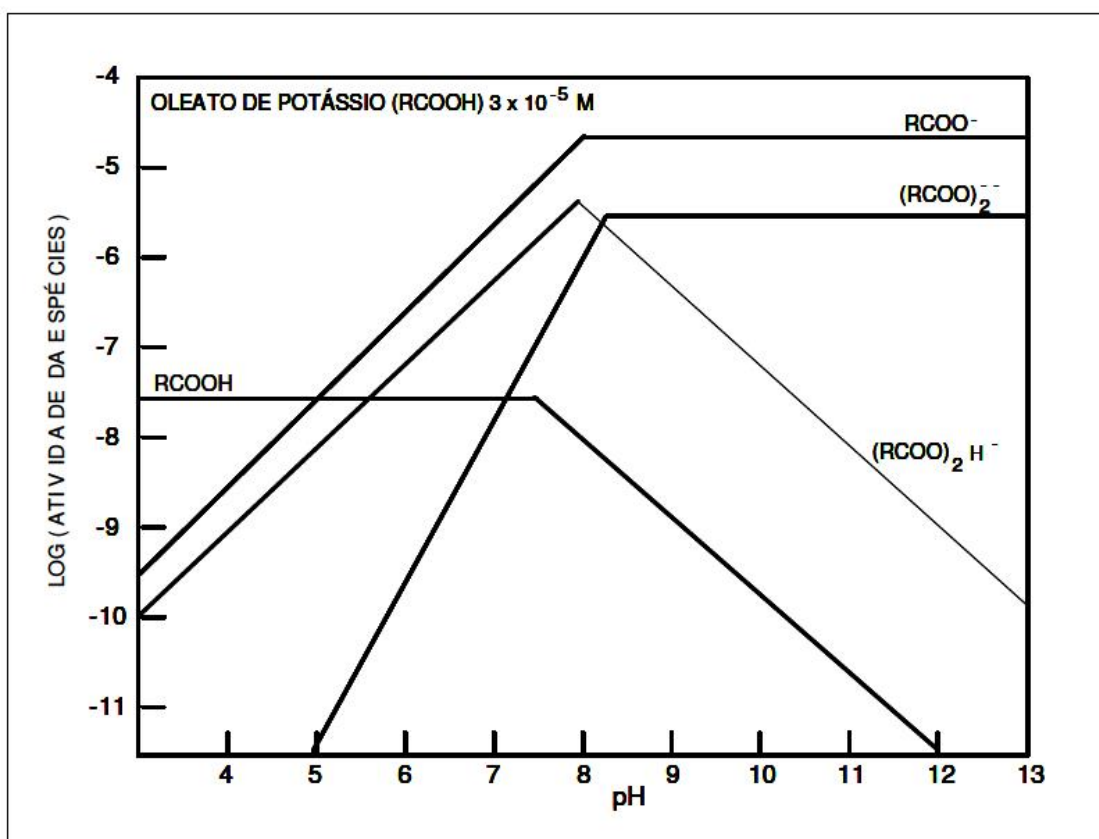


Figura 3-7. Diagrama de distribuição de espécies para um ácido carboxílico (VIANA, 2006).

Aminas

As aminas também apresentam propriedades de eletrólitos fracos dissociando-se em solução aquosa com a predominância da forma molecular ou iônica em função do pH

da solução. Em faixa de pH ácida ou pouco alcalina predomina a espécie iônica enquanto que em faixa de pH mais alcalina predomina a espécie molecular como mostra a Figura 3-8 (VIANA et al., 2006).

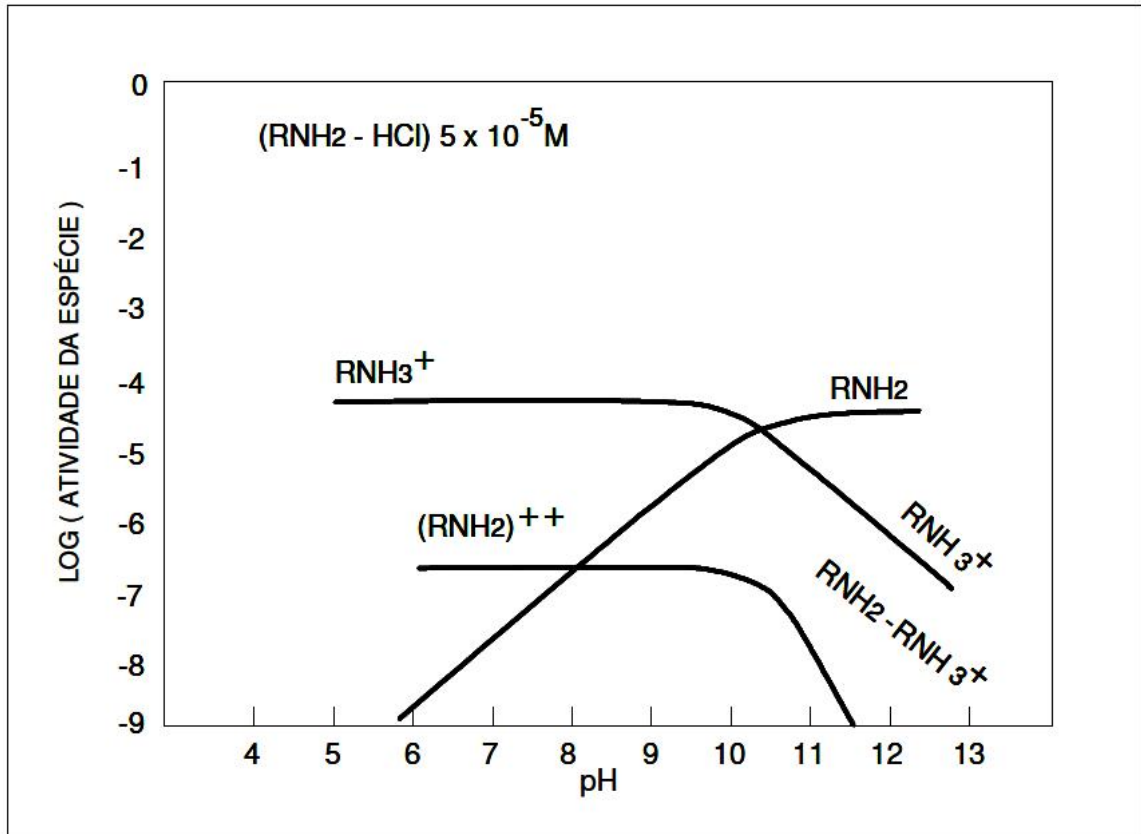


Figura 3-8. Características de solução de dodecilamina, $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ (VIANA, 2006).

Modelo de adsorção de reagentes

Os modelos de adsorção de reagentes são estruturados normalmente nas interações entre sítios superficiais, os próprios reagentes e outras espécies iônicas ou moleculares presentes no sistema que se estuda. Esses modelos são divididos em eletrostático e químico, de acordo com a Tabela III-3.

O modelo eletrostático, considerando que o modelo da hemimicela ocorre entre a cabeça polar ionizada do coletor e a superfície mineral com carga oposta, seguida da formação de hemimicelas por ligações de van der Waals entre os radicais do coletor, está ilustrado na Figura 3-9.

Tabela III-3. Divisão dos modelos de adsorção para óxidos e silicatos (VIANA, 2006).

Modelo	Forças/Ligações associadas ao modelo	Principais Características	Principais Sistemas
<p><u>Modelo Eletrostático</u>, que pode se dividir em:</p> <p>1-Modelo da Hemimicela*</p> <p>2-Modelo da Condensação**</p> <p>3-Modelo da Admicela***</p>	<p>Interações de natureza eletrostática e forças de van der Waals.</p>	<p>-Separação dos minerais na flotação controlada pelo PCZ e intensidade da carga de superfície (pH) e/ou pela adição de depressor.</p> <p>-reagentes dissociados em faixa ampla de pH e/ou sem formar sais estáveis.</p> <p>-relação direta entre densidade de adsorção, potencial zeta, ângulo de contato e flotabilidade.</p> <p>-forte influência do tamanho da cadeia hidrocarbônica.</p> <p>-coadsorção de moléculas neutras pode ocorrer via ligações hidrofóbicas aumentando a flotabilidade</p> <p>-pode ocorrer a adsorção de espécie coloidal precipitada em solução e que tem carga contrária à superfície</p> <p>-a formação de complexos ionomoleculares, que aumentam a flotabilidade, pode ocorrer em valores de pH onde existem as duas espécies.</p>	<p>Aminas, sulfatos e sulfonatos em valor de pH onde a carga do grupo polar do reagente é contrária à carga de superfície.</p>
<p><u>Modelo Químico</u>, que pode se dividir em:</p> <p>1-Quimissorção</p> <p>1.1- Quimis. simples (adsorção nos cátions metálicos da superfície)</p> <p>1.2- Quimis. autoativada (dissolução dos cátions, hidrólise em solução e readsorção)</p> <p>1.1- Quimis. induzida (introdução de cátions na solução)</p> <p>2-Quimissorção por ponte de hidrogênio.</p>	<p>Adsorção química, ligações químicas em geral covalentes e de ponte de hidrogênio.</p>	<p>-forte controle do valor de pH onde ocorre a hidrólise dos cátions metálicos.</p> <p>- reagentes formam sais insolúveis com cátions metálicos</p> <p>-moléculas neutras podem adsorver diretamente em conjunto com a espécie iônica</p>	<p>1-Ácidos carboxílicos e hidroxâmico em valor de pH onde a carga do grupo polar do reagente é de mesmo sinal que a carga de superfície.</p> <p>2- Aminas, ácidos carboxílicos, sulfatos e sulfonatos em qualquer valor de pH.</p>

*Modelo da Hemimicela (HM): afirma que a adsorção está limitada a uma camada que se forma em sítios ou porções devido a interações eletrostáticas e ligações laterais, em superfícies homogêneas.

**Modelo da Condensação Bidimensional (CB): leva em consideração tanto energias de interações normais quanto laterais e termos entrópicos para a camada adsorvida. Essas interações são usadas para prever a formação de porções cujo estado de agregação (tamanho) é controlado pela heterogeneidade da superfície, as condições necessárias para a formação de camadas de duas dimensões e o estado da camada adsorvida.

*** Modelo da Admicela (AD): assume que quando uma concentração crítica é alcançada, o surfatante com os íons contrários se agrega na vizinhança da superfície em camadas duplas incompletas (micelas planas) que são denominadas admicelas.

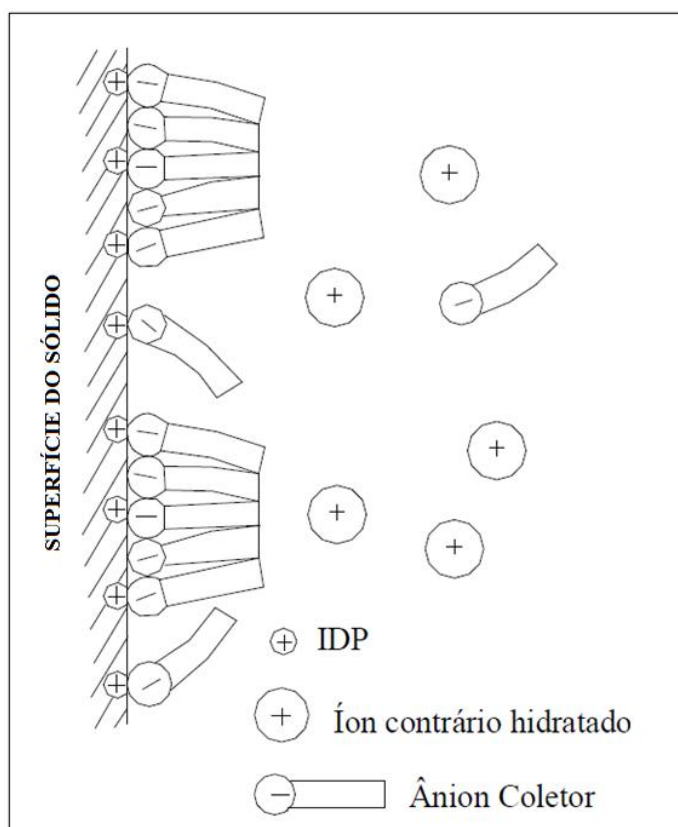


Figura 3-9. Dupla camada elétrica para adsorção de um coletor aniônico com formação de hemimicelas.

3.7. MICROFLOTAÇÃO - WOLLASTONITA

A separação da wollastonita dos minerais diopsídio e feldspatos, que são, ao lado da calcita, os minerais que normalmente compõem os minérios de wollastonita, representa um problema devido às similaridades existentes nas propriedades físicas e químicas e densidades destes silicatos presentes no minério. Este fato acentua a relevância do estudo das propriedades de superfície que são parâmetros importantíssimos no estudo da flotação da Wollastonita.

Estudos realizados por Prabhakar et al. (2005) em tubo de Hallimond buscaram correlacionar a flotabilidade da wollastonita proveniente de Udaipur, Índia, com medidas de ângulo de contato. Estudos de dissolução da wollastonita também foram realizados e evidenciaram a dissolução incongruente do mineral, resultando numa rica camada de sílica na superfície do mesmo. Para a realização dos testes, foi utilizada wollastonita pura em faixas granulométricas grossas e finas (-212 +0 μ m, -212 +38 μ m e -38 μ m).

Os testes de dissolução de wollastonita em água mostraram que há um aumento rápido do pH nos 10 primeiros minutos de agitação e que o mesmo tende a se manter em torno de 9,5, independente da granulometria da amostra. Duas exceções são para pH inicial igual a 2 e 10. Para pH inicial igual a 10, o pH se mantém constante ao longo do tempo, e para pH inicial igual a 2 o pH final se mantém em torno de 7,5.

A rápida solubilização inicial e a estabilização do pH em torno de 9,5 é justificado pela troca de íons Ca^{2+} da superfície da wollastonita por íons H^+ da água. Este fenômeno é similar ao observado na dissolução de feldspatos (CASEY et al. apud: PRABAKAR et al., 2005; BAILEY e REESMAN apud: PRABAKAR et al., 2005).

Medidas de concentração de íons de Ca e Si dissolvidos em água em função do tempo também foram realizadas e os resultados mostraram que a dissolução dos íons de Ca é mais rápida em comparação aos íons de Si, evidenciando a ocorrência da dissolução incongruente da wollastonita. A dissolução incongruente resulta numa rica camada de sílica na superfície do mineral (WEISSBART e RIMSTIDT apud: PRABAKAR et al., 2005). Casey et al. (1993) propuseram que a diminuição da taxa de dissolução de Si ao longo do tempo resulta na reconstrução da sílica na camada alterada de forma a obter uma camada menos reativa que cada vez mais se assemelha à sílica vítrea.

Schott et al. (2012) propõem que a dissolução da wollastonita à 25°C é estequiométrica em $\text{pH} > 4$ e não estequiométrica em $\text{pH} < 4$, com desprendimento preferencial de Ca da superfície.

Ruiz-Agudo et al. (2012) não atribuem à dissolução incongruente da wollastonita a dissolução não estequiométrica, e afirmam que a mesma ocorre em duas etapas: dissolução estequiométrica das superfícies do mineral e posterior precipitação da fase secundária (sílica amorfa) a partir de uma camada de fluido supersaturada em contato com a superfície do mineral. Tal afirmação difere do modelo amplamente difundido que defende a dissolução preferencial de cátions.

As medidas de ângulos de contato realizadas foram correlacionadas com os resultados dos testes de microflotação, além da flotabilidade do quartzo nas mesmas condições para efeito de comparação (Figura 3-10).

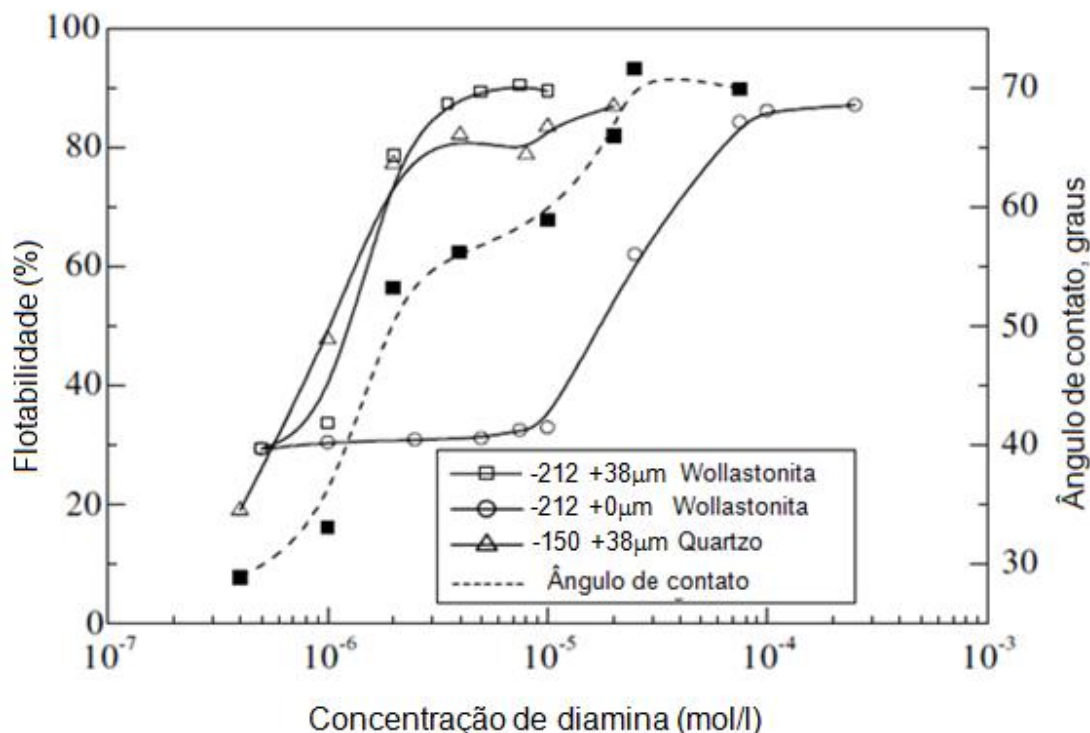


Figura 3-10. Flotação e ângulo de contato da wollastonita em função da concentração de diamina em pH natural (adaptado de PRABHAKAR et al., 2005).

O efeito da concentração de diamina na flotação da wollastonita é bem semelhante à flotação de quartzo com dodecilamina (SMITH apud: PRABAKAR et al., 2005). Tal similaridade pode ser explicada pela ocorrência de uma rica camada de sílica na superfície do mineral devido à dissolução incongruente do mesmo.

Os resultados também indicaram que a presença de finos no mineral (fração -212 +0μm) dificulta a flotação da wollastonita e aumenta a probabilidade de flotação por arraste. A flotabilidade para a fração com finos começou a aumentar na mesma concentração em que a flotabilidade para a fração sem finos já atingiu valor máximo. Sendo assim, na presença de finos é necessária maior quantidade de diamina para atingir a mesma flotabilidade sem presença de finos.

Um aspecto interessante na flotação da wollastonita com amina é a forte dependência existente em relação à variação do pH. Ensaio realizado por Prabhakar et al. (2005) utilizando 2,0 x 10⁻⁶ mol/L de diamina mostraram que o pH ideal para se obter a flotabilidade máxima de wollastonita na flotação varia entre 7 e 8,5 para as duas faixas granulométricas testadas (-212+0μm e -212+38μm). Segundo Prabhakar et al. (2005), este fenômeno pode ser explicado pela adsorção de íons individuais de diamina até

pH 8 e pela adsorção de agregados ou hemimicelas de íons e moléculas de amina acima de pH 8. A afirmação do autor seria coerente considerando um sistema com variação de concentração do coletor. Dessa forma, a adsorção da amina na wollastonita seguiria o modelo da hemimicela, conforme Figura 3-11.

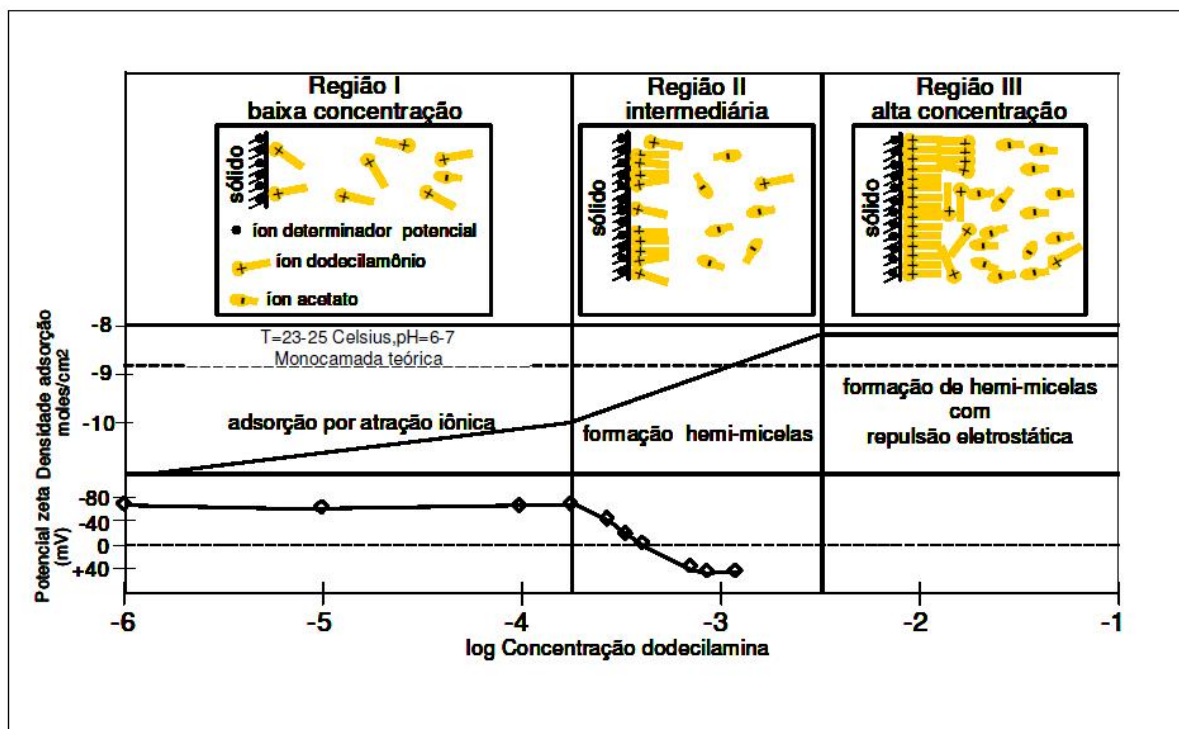


Figura 3-11. Modelo de adsorção de Gaudin-Fuerstenau (Modelo da Hemimicela) (VIANA, 2006).

O modelo de adsorção de Gaudin-Fuerstenau representa genericamente a adsorção de aminas em quartzo com base no modelo da hemimicela e estabelece que a adsorção seja causada pela atração eletrostática entre os cátions de amina e a carga negativa contrária da superfície.

Região I da figura 3.11 - Caracteriza-se por adsorção individual de íons em baixa concentração de reagente. Em faixa de pH ácida, neutra e levemente básica as aminas estão totalmente ionizadas e a superfície da maioria dos silicatos apresenta carga negativa. A região I é caracterizada por baixa adsorção do reagente, potencial zeta praticamente inalterado, baixa flotabilidade e pequenos ângulos de contato. As cadeias hidrocarbônicas da amina apresentam orientação desordenada devido à repulsão entre as cabeças polares e a atração entre as cadeias hidrocarbônicas.

Região II da figura 3.11 - Hemimicelas são formadas na superfície em concentrações intermediárias de reagente. Ao se aumentar a concentração de amina em solução, a partir de um determinado valor a adsorção aumenta rapidamente gerando uma forte inflexão na curva de adsorção. A concentração de amina na superfície torna-se maior que a concentração micelar crítica (CMC) e ocorre um processo de formação de estruturas bidimensionais. Esse processo ocorre devido ao decréscimo da energia livre, originado da retirada das cadeias hidrocarbônicas da água, superar o aumento de energia devido à repulsão eletrostática entre as cabeças polares carregadas positivamente. O reagente agrega-se na superfície aumentando sua adsorção e essa concentração é denominada por concentração de hemimicelas crítica (CHC).

Região III da figura 3.11 - Atingindo-se altas concentrações de amina, em condições neutras ou levemente alcalinas, a hidrofobicidade diminui com a formação de uma segunda camada de amina com as cabeças polares orientadas em direção à solução.

A adsorção de hemimicelas imobiliza o coletor adsorvido, tornando a superfície hidrofóbica, como desejado. O aumento da concentração de amina, e não a variação do pH, pode levar a formação de micelas e tornar a superfície do mineral novamente hidrofílica.

Acima de pH 8 a tendência é aumentar a quantidade de espécie molecular da amina e diminuir a quantidade de espécie iônica, prejudicando a flotabilidade da wollastonita nessa faixa de pH.

Segundo Fuerstenau e Raghavan (1977) é impossível fraturar minerais silicatados sem romper as ligações Si/O ou M/O. Dessa forma, a superfície compensa com cátions M^+ , como Ca/Na/K, que são solúveis em água e, conseqüentemente, deixam a superfície do mineral negativa com sítios de SiO^- . O ponto de carga zero (PCZ) desses minerais será baixo, em pH de aproximadamente 2. Como a wollastonita se encaixa nesse grupo, o PCZ deve estar em torno de pH 2, similar ao quartzo e a outros silicatos (MI et al. apud: PRABAKAR et al., 2005).

Em baixos valores de pH, a flotação da wollastonita é baixa pelo fato do mineral possuir superfície levemente carregada negativamente, o que diminui a tendência de íons de diamina de se acumular na dupla camada elétrica. Em valores mais elevados de pH, a superfície da wollastonita se torna cada vez mais negativa, facilitando a atração eletrostática entre os íons da diamina e a superfície do mineral.

3.8. SIMULAÇÃO ATOMÍSTICA - WOLLASTONITA

Técnicas de simulação atomística foram usadas por Kundu et al. (2005) para simular estrutura de superfície e comportamento de adsorção da wollastonita na presença de água na forma molecular e iônica, ácido metanoico e metilamina. Os dois últimos reagentes representam dois grupos de coletores amplamente utilizados na flotação: ácido carboxílico e amina, respectivamente. Através do código METADISE, a técnica de minimização de energia estática foi usada para obtenção de energia da superfície pura e energia de adsorção na presença das substâncias citadas anteriormente.

A simulação atomística fornece uma estratégia alternativa para calcular a interação entre átomos individuais e moléculas, usando simples funções analíticas parametrizadas, nomeado de modelo potencial.

A metodologia utilizada por Kundu et al. (2005) para modelar estrutura de superfície e estabilidade é baseada na abordagem de Tasker, em que o cristal é considerado como sendo uma série de planos carregados dispostos paralelamente à superfície e periódico em duas dimensões. A energia de adsorção foi calculada através da diferença entre a energia da superfície completamente adsorvida e as energias da superfície pura e para uma molécula adsorvida individualmente.

Os resultados mostraram que quanto menor é a energia de superfície mais estável a superfície se torna, e quanto menor é a energia de adsorção maior é a preferência da superfície pela adsorção. Todas as substâncias utilizadas aumentaram a estabilidade das superfícies da wollastonita, exceto a água na forma dissociada para o plano {102}, em que foi observado o aumento da energia de superfície. Com relação às energias de adsorção, a água na forma dissociada apresentou a menor energia para os planos {100} e {102}, enquanto a metilamina apresentou o menor valor para o plano {001}. Sendo assim, se todas as substâncias estivessem presentes na superfície da wollastonita, os planos {100} e {102} tenderiam a ser hidroxilados, enquanto o plano {001} tenderia a ser adsorvido pela metilamina. O ácido metanoico apresenta energia de adsorção mais negativa que a água na forma molecular, porém menos negativa que a água na forma dissociada. Sendo assim, o ácido metanoico é capaz de substituir a água adsorvida em meio neutro, mas não em meio ácido ou alcalino.

Tais resultados ressaltam a importância de considerar superfícies hidroxiladas para adsorção de outras moléculas para entender este fenômeno de maneira mais clara. Se a adsorção for considerada apenas na forma molecular, então a tendência da

adsorção seria metilamina > ácido metanoico > água na forma molecular, para adsorvatos isolados sem considerar coadsorção.

Kundu et al. (2005) afirmam que para os planos {100} e {102}, que representam os mais predominantes, pode-se dizer considerando as observações acima que os grupos ácido carboxílico e metilamina seriam as espécies adsorvidas e substituiriam a água da superfície da wollastonita.

Segundo Kundu et al. (2005), experimentos realizados pelo mesmo em laboratório resultaram em flotabilidade para wollastonita de 85% utilizando ácido carboxílico.

3.9. MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE - WOLLASTONITA

Hou et al. (2013) estudou a modificação da superfície do pó de wollastonita utilizando estearato de sódio, variando a concentração do modificador, tempo, temperatura e concentração de sólidos. O mecanismo de modificação foi evidenciado através de radiação infravermelha, microscópio eletrônico de varredura – MEV e análise da distribuição granulométrica (Figura 3-12). Foram estudados índice de ativação e estabilidade de dispersão da wollastonita.

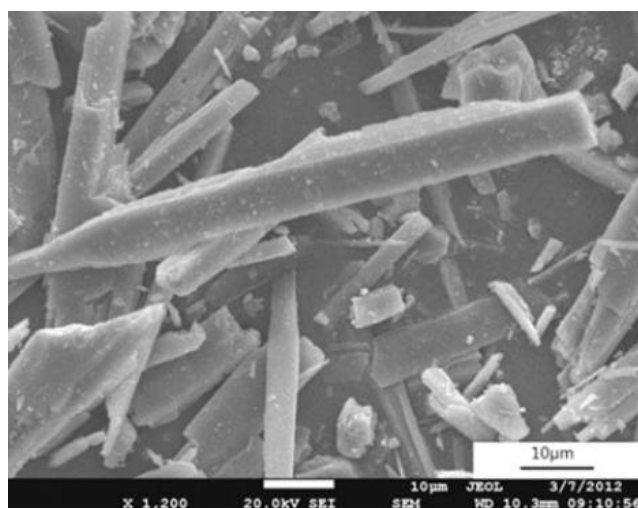


Figura 3-12. Imagem MEV da wollastonita em pó (HOU et al., 2013).

Os resultados mostram que a melhor condição de estabilidade de dispersão e índice de ativação é atingida em concentração de estearato de sódio igual a 1,5%.

Os resultados mostram que a melhor condição de estabilidade de dispersão e índice de ativação é atingida no tempo igual a 30 minutos. Após 30 minutos, o autor sugere que a adsorção passa a ser química e quando atinge a saturação, o aumento do tempo de modificação prejudica a adsorção.

Em relação à temperatura, a melhor condição de estabilidade de dispersão e índice de ativação é atingida a 50°C. A adsorção de surfactante iônico normalmente diminui com o aumento da temperatura, o que foi confirmado pelos resultados. Após atingir 50°C, o índice de ativação e a energia de dispersão diminuíram.

Em relação à concentração de sólidos, a melhor condição de estabilidade de dispersão e índice de ativação é atingida entre 10 e 15%. Hou et al. (2013) atribui a diminuição da adsorção à medida que a concentração aumenta ao fato da maior dificuldade de contato entre as partículas de wollastonita e o estearato de sódio. Tal hipótese é coerente uma vez que a concentração do estearato de sódio é constante. Ou seja, para uma maior concentração de sólidos seria necessário maior concentração de estearato para atingir resultados tão bons quanto os encontrados para a concentração entre 10 e 15%.

A medida de ângulo de contato realizada na melhor condição de índice de ativação e estabilidade de dispersão foi alterada de 11° para 68° após modificação da superfície, o que evidencia a alteração da superfície de hidrofílica para hidrofóbica.

3.10. MICROFLOTAÇÃO E POTENCIAL ZETA - CALCITA

Na literatura há muitos trabalhos disponíveis que abordam a flotabilidade da calcita, incluindo suas propriedades de superfície. Somasundaran e Agar (1967) realizaram medidas de potencial zeta com a calcita e concluíram que a carga de superfície é negativa em altos valores de pH e se torna positiva abaixo do ponto isoelétrico, em torno de pH 10 (Figura 3-13). Testes de flotabilidade também foram realizados com dodecilamina em faixa de pH de alta basicidade, com boa flotabilidade (Figura 3-14). Abaixo de pH 10, a flotabilidade diminui à medida que o valor de pH abaixa. Estes resultados indicam uma adsorção de caráter físico, uma vez que a maior flotabilidade foi obtida no valor de pH em que a carga da calcita é negativa, ou seja, contrária à carga da dodecilamina.

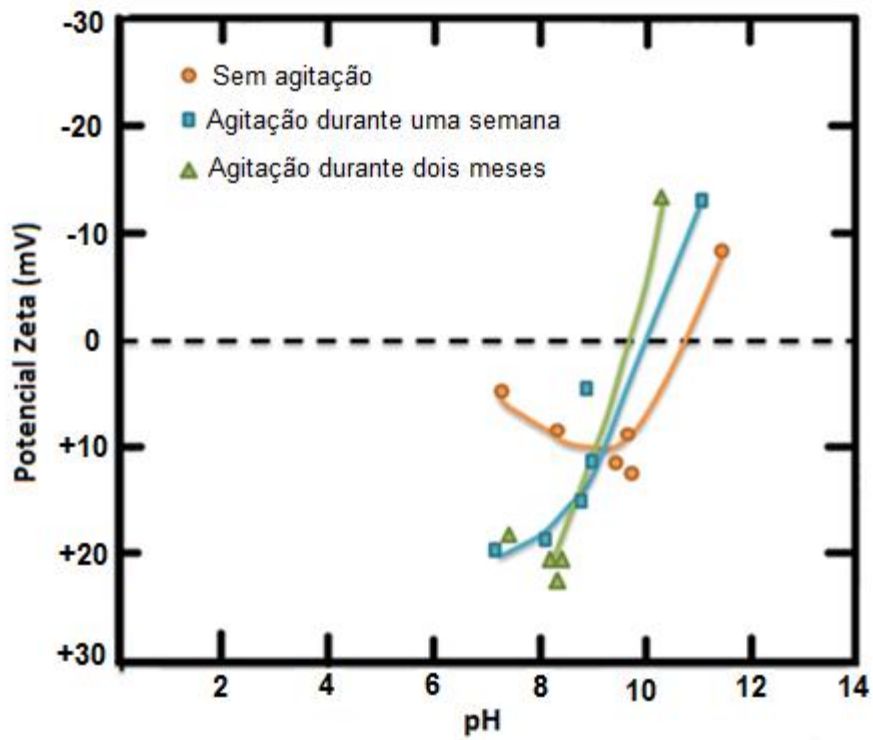


Figura 3-13. Potencial zeta da calcita em equilíbrio com solução aquosa e ar em função do pH e agitação (adaptado de SOMASUNDARAN e AGAR, 1967).

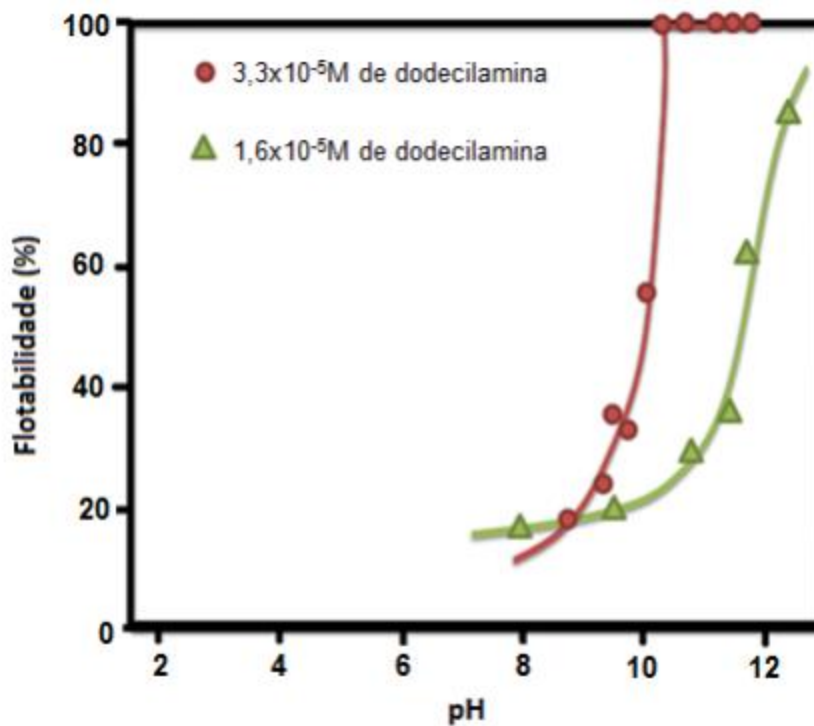


Figura 3-14. Determinação do ponto de carga zero a partir da flotação da calcita com acetato de dodecilamina (adaptado de SOMASUNDARAN e AGAR, 1967).

Arnould et al. (1978) estudaram alguns trabalhos relacionados à flotabilidade da calcita e concluíram que a carga superficial desse mineral é fortemente dependente da variação do pH, ou seja, é impossível alterar o pH da solução da calcita sem alterar a concentração de íons de cálcio. Além disso, a diferença de valores de potencial zeta encontrada entre os diferentes autores estudados pode ser atribuída às diferentes origens das calcitas testadas, assim como diferenças nos pré-tratamentos realizados.

Pugh e Stenius (1985) estudaram o comportamento da calcita na flotação utilizando tubo de hallimond com o oleato de sódio, e também realizaram testes de potencial zeta para conhecimento da carga superficial do mineral acima de pH 7, como mostrado na Figura 3-15, com valor de ponto isoelétrico em torno de pH 9,5. Em faixa ácida de pH os autores afirmam que ocorre solubilização significativa da calcita, e por isso não fizeram medidas de potencial zeta. Este resultado é coerente com a afirmação de Somasundaran e Agar (1967), que encontraram comportamento semelhante para a calcita. Na presença de oleato de sódio, a carga superficial da calcita se tornou mais negativa em toda a faixa de pH testada. Tal fato indica uma possível adsorção de natureza química, uma vez que o oleato de sódio adsorveu na superfície da calcita independentemente da sua carga superficial ser positiva ou negativa.

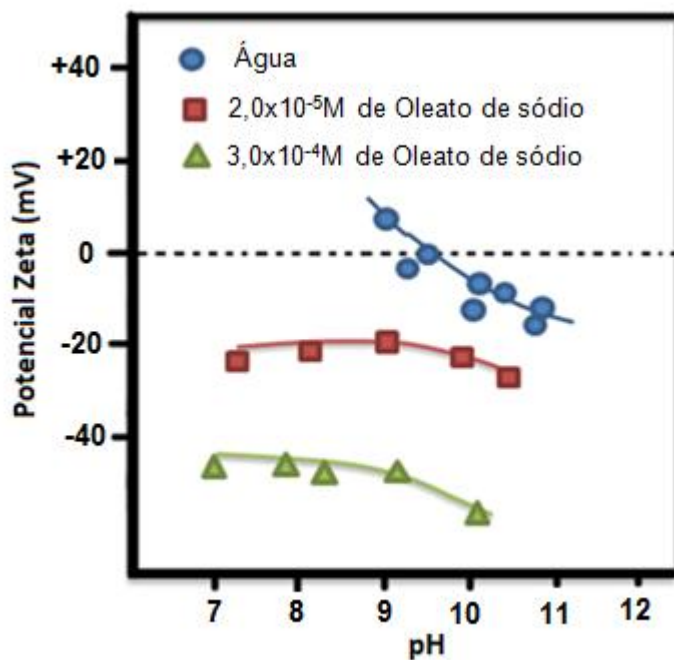


Figura 3-15. Potencial zeta da calcita em função do pH (adaptado de PUGH e STENIUS, 1985).

Os resultados de flotação da calcita estão apresentados na Figure 3-16. A flotação máxima da calcita ocorreu em torno de pH 12 com a maior concentração de oleato de sódio ($3 \times 10^{-4} \text{M}$). Para essa mesma concentração, a flotabilidade cai significativamente abaixo de pH 10. Para as concentrações de $1,8 \times 10^{-4} \text{M}$ e $1,2 \times 10^{-4} \text{M}$ a flotabilidade não foi muito expressiva.

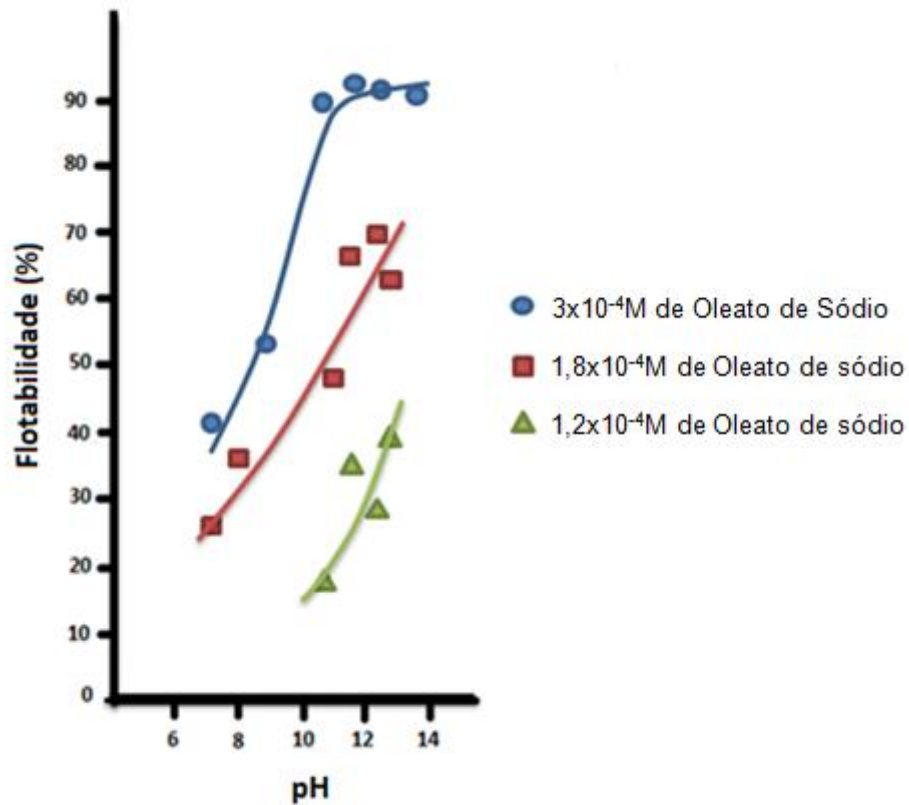


Figure 3-16. Flotabilidade da calcita (adaptado de PUGH e STENIUS, 1985).

3.11. MICROFLOTAÇÃO E POTENCIAL ZETA - QUARTZO E MICROCLINA

Vidyadhar e Rao (2007) mediram a carga superficial do quartzo e da microclina utilizando KNO_3 como eletrólito indiferente, conforme mostrado na Figura 3-17.

O ponto isoelétrico do quartzo ocorre em torno de pH 2 e uma extrapolação da curva da microclina indica ponto isoelétrico em torno de pH 1,5. Em geral, os pontos isoelétricos do quartzo e dos minerais do grupo dos feldspatos estão em torno de pH 2 e ligeiramente abaixo desse valor, respectivamente (FUERSTENAU e RAGHAVAN,

1977). Acima dos pontos isoelétricos, tanto o quartzo quanto a microclina apresentam carga superficial negativa.

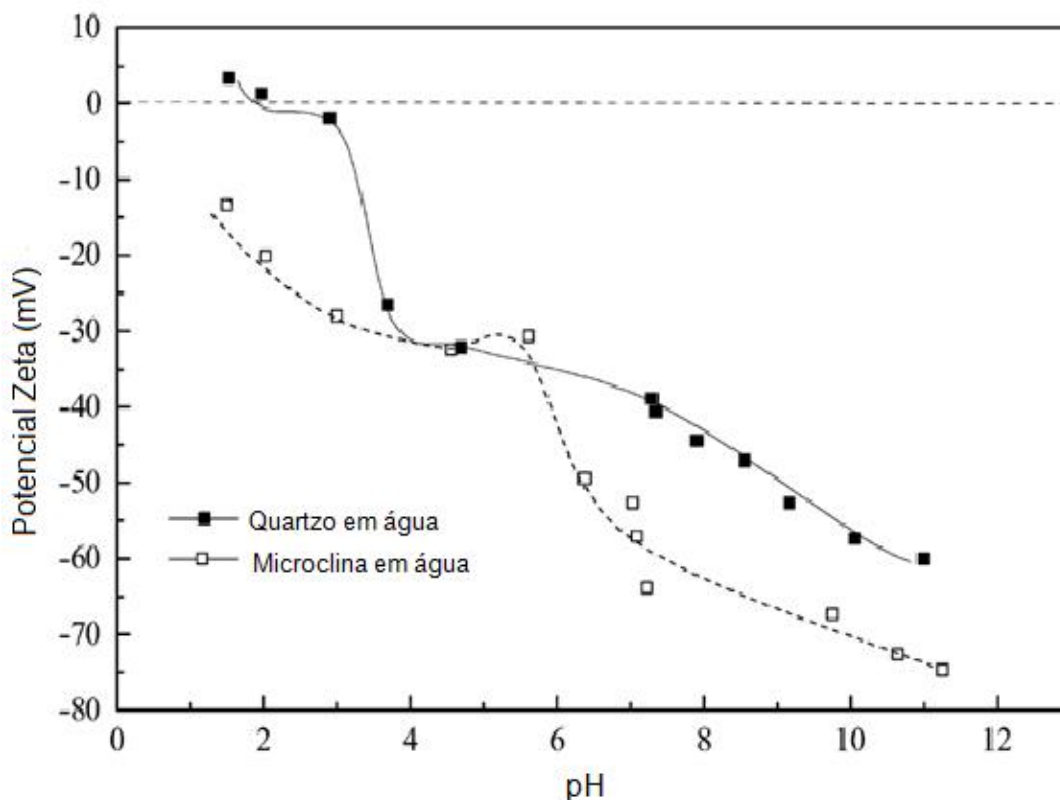


Figura 3-17. Potencial Zeta para o quartzo e microclina em função do pH (adaptado de VIDYADHAR e RAO, 2007).

A Figura 3-18 mostra os resultados de potencial zeta do quartzo na presença de diamina. A carga da superfície do quartzo se torna positiva e atinge valor máximo em torno de pH 7. Acima desse valor, o potencial volta a cair até ocorrer a reversão de carga próximo a pH 10.

A Figura 3-19 mostra os resultados de potencial zeta da microclina na presença de diamina. O comportamento da microclina foi semelhante ao que ocorreu para o quartzo, com adsorção de diamina em toda a faixa de pH testada, com maior intensidade em torno de pH 7.

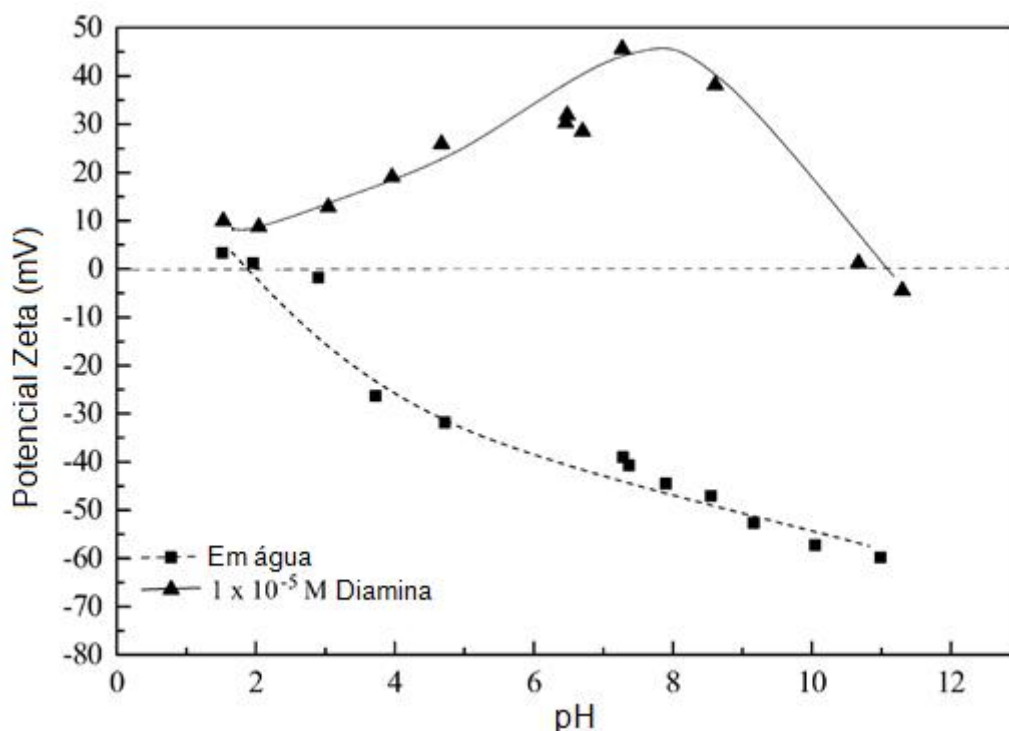


Figura 3-18. Potencial zeta do quartzo em função do pH na presença de diamina (adaptado de VIDYADHAR e RAO, 2007).

Testes de microflotação também foram realizados e estão apresentados na

Figura 3-20. Para menor concentração de diamina testada, ocorre o início de um rápido aumento na flotabilidade de quartzo em torno de pH 3,5, e para a maior concentração de diamina este valor de pH cai para aproximadamente 2,5. O início do aumento da flotabilidade de microclina começa a ocorrer em torno de pH 1,5-2,0 para as duas concentrações de diamina. Tanto a microclina quanto o quartzo atingiram flotabilidade em torno de 90% utilizando diamina em ambas as concentrações em pH aproximado de 4,5, exceto o quartzo flotado com diamina na menor concentração que atingiu esse valor em pH mais alto, em torno de 6,0. Com o oleato de sódio na concentração testada, não houve flotabilidade expressiva do quartzo e da microclina.

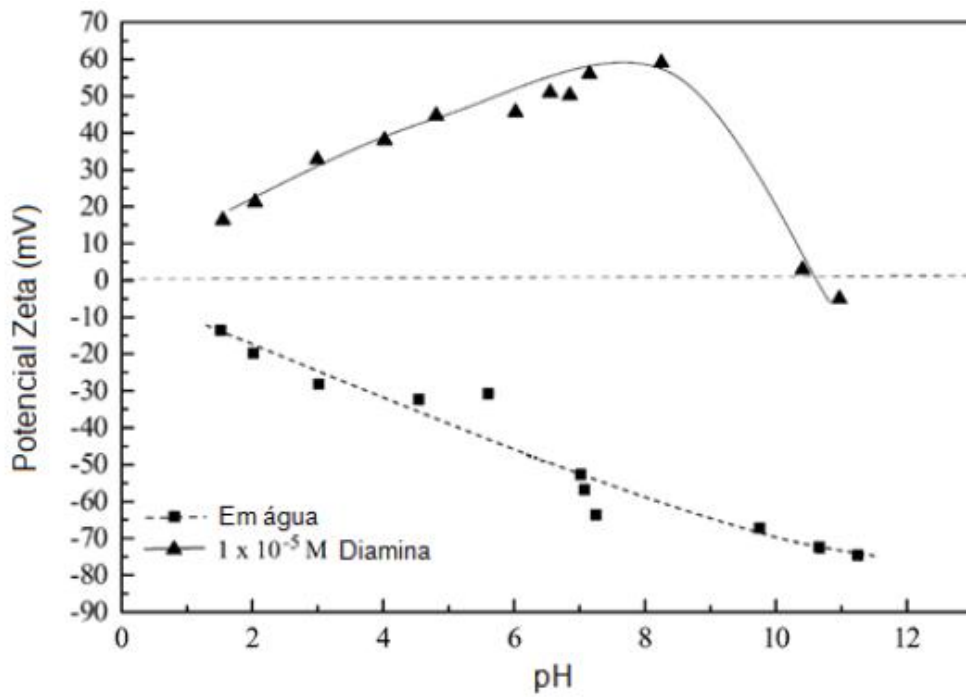


Figura 3-19. Potencial Zeta da microclina em função do pH na presença de diamina (adaptado de VIDYADHAR e RAO, 2007).

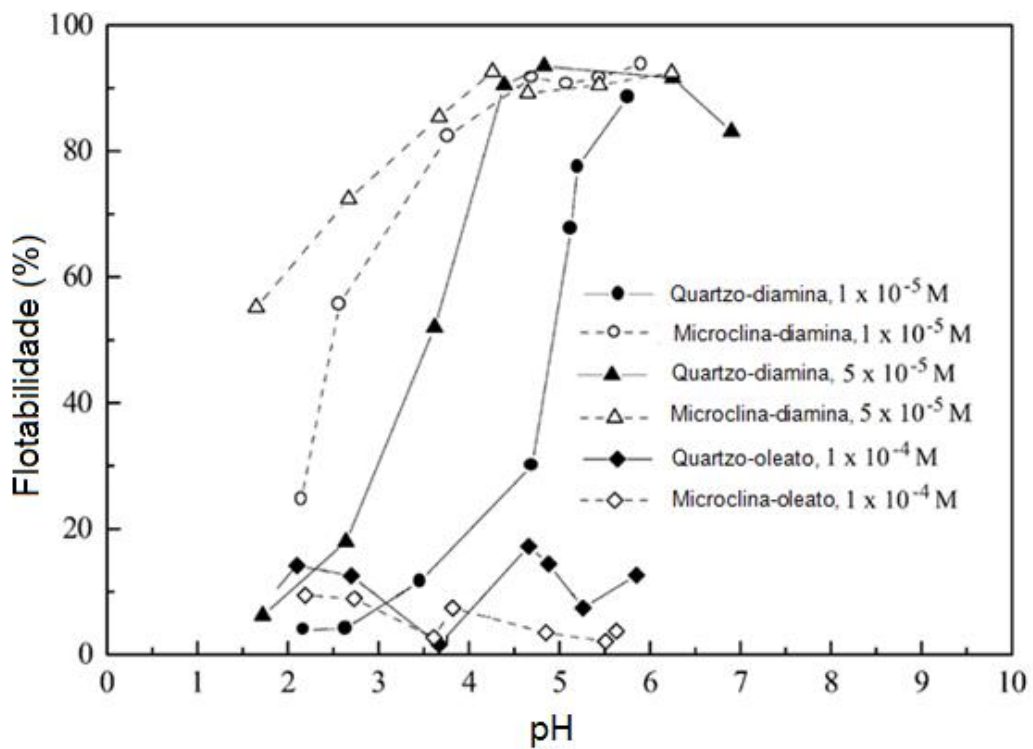


Figura 3-20. Flotabilidade de quartzo e microclina considerando diamina e oleato de sódio como coletores (adaptado de VIDYADHAR e RAO, 2007).

Viana (2006) mediu a carga superficial do quartzo e microclina na presença de água (Figura 3-21). A variação do potencial zeta destes minerais apresentam o mesmo comportamento até atingir a faixa ácida de pH, onde há diferenciação devido ao pH do ponto isoelétrico do quartzo e da microclina. Para o quartzo o ponto isoelétrico ocorreu em pH 1,8 e para a microclina ocorreu em pH 2,5. Acima dos pontos isoelétricos, ambos os minerais apresentam carga negativa. A Figura 3-22 apresenta os resultados para o potencial zeta do quartzo e microclina na presença de acetato de dodecilamina. Ambos os minerais apresentam potencial zeta positivo na maior parte da faixa de pH, o que indica a adsorção de amina também em faixa ampla. A adsorção de dodecilamina em torno do pH do ponto isoelétrico é pouco significativa.

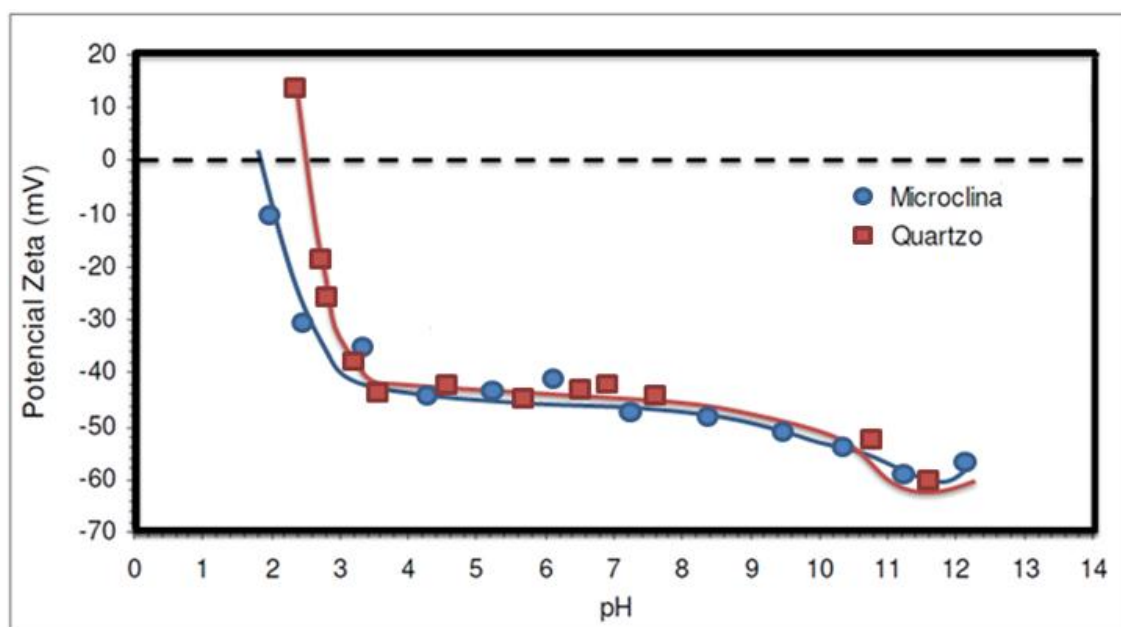


Figura 3-21. Variação do potencial zeta do quartzo e microclina em faixa ampla de pH (adaptado de VIANA, 2006).

A Figura 3-23 mostra os resultados dos testes de microflotação realizados com quartzo e microclina considerando o acetato de dodecilamina como coletor. Para a concentração de dodecilamina de $1 \times 10^{-4} \text{M}$, a flotabilidade da microclina permanece em 100% entre pH 3 e 12. Abaixo de pH 3 e acima de pH 12 é observado um decréscimo brusco. A flotabilidade do quartzo é nula desde pH 1,4 até pH 3,0 e, em torno de pH 3,5, constata-se o ponto de início de formação de hemimicelas com o aumento rápido da flotabilidade que alcança 100% em pH 5,0 e volta a cair em pH 12,0 (VIANA, 2006).

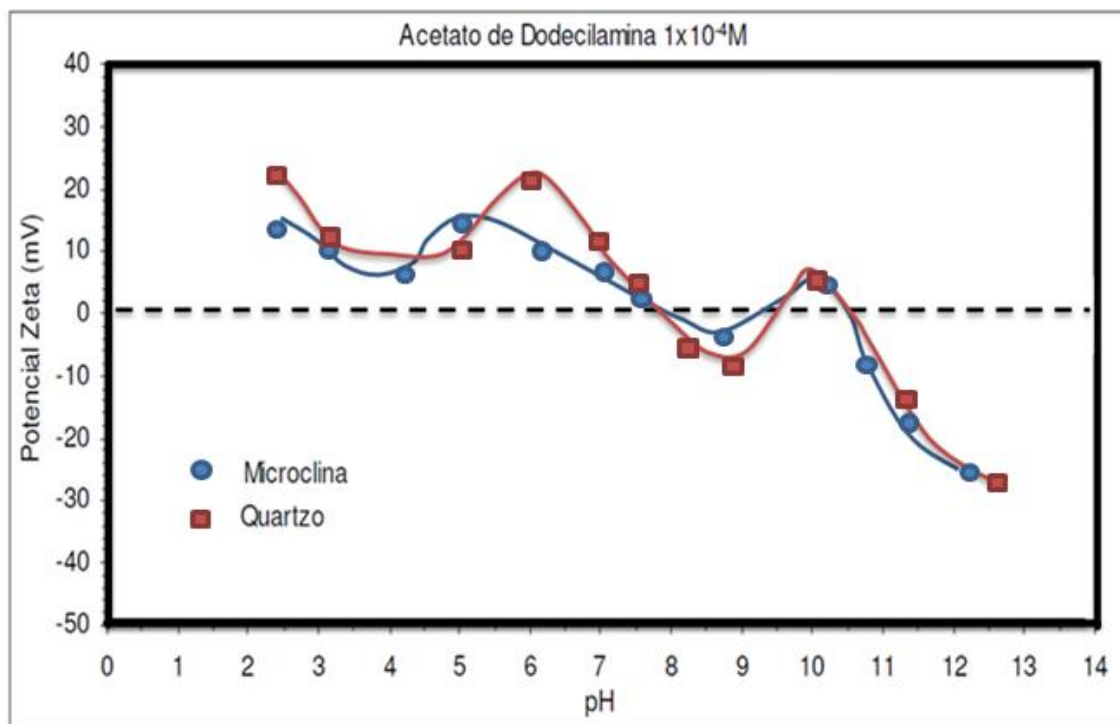


Figura 3-22. Variação do potencial zeta do quartzo e microclina em faixa ampla de pH, em solução $1 \times 10^{-4} \text{M}$ de dodecilamina (adaptado de VIANA, 2006).

A Figura 3-24 mostra os resultados dos testes de microflotação realizados com quartzo e microclina considerando o oleato de sódio como coletor. O quartzo mostra flotabilidade próxima de zero em toda a faixa de pH, enquanto a microclina apresenta flotabilidade praticamente nula em faixa ácida de pH e começa a ter um ligeiro aumento na flotabilidade em torno de pH 5,5. A microclina alcança valor máximo de flotabilidade de aproximadamente 50% em pH 8,5 e retorna a valores muito baixos em pH 11,5.

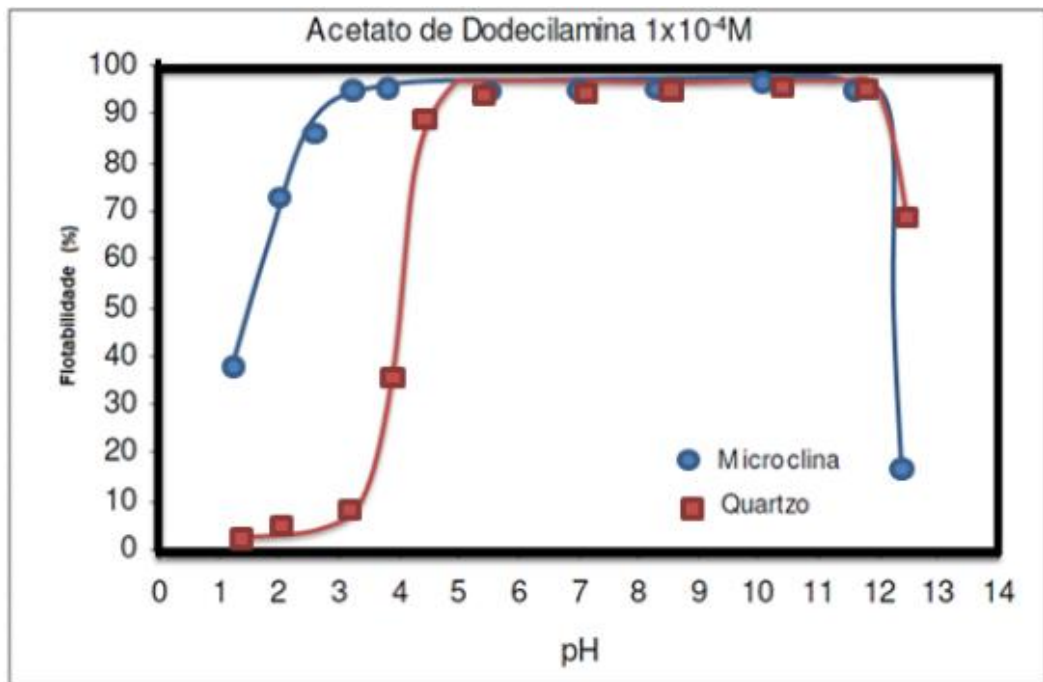


Figura 3-23. Microflotação do quartzo e microclina com acetato de dodecilamina, $1 \times 10^{-4} \text{M}$ em faixa ampla de pH (adaptado de VIANA, 2006).

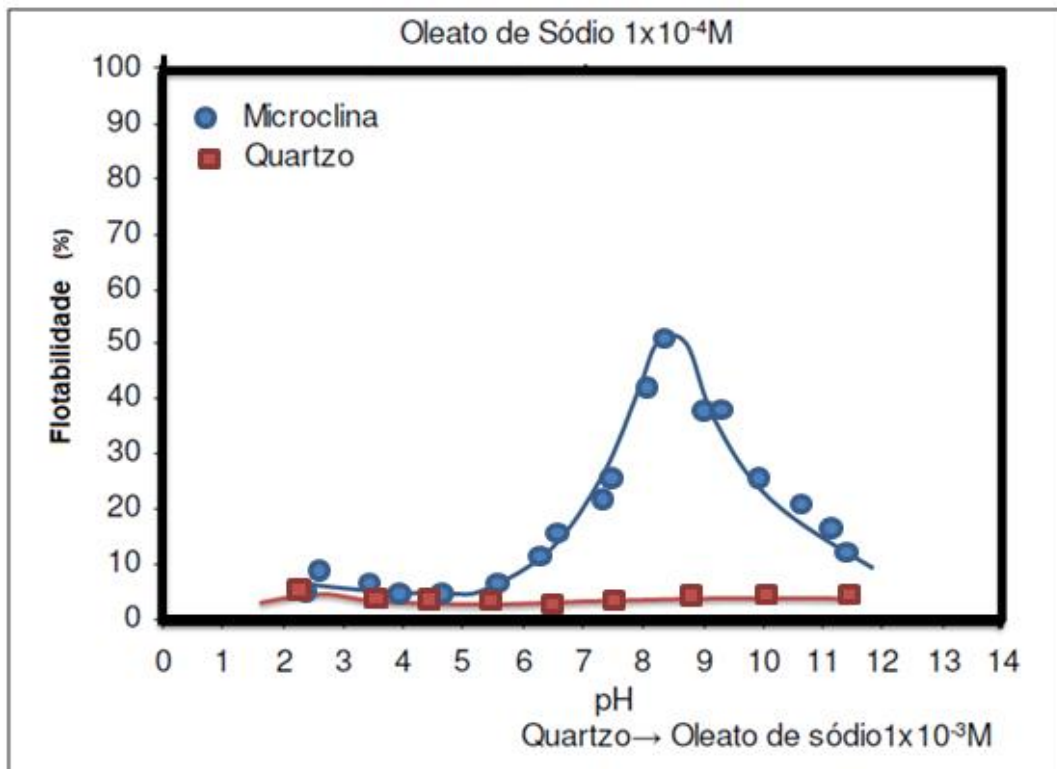


Figura 3-24. Microflotação de quartzo e microclina com oleato de sódio em faixa ampla de pH (adaptado de VIANA, 2006).

4. METODOLOGIA

4.1. OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DOS MINERAIS

As amostras do mineral wollastonita foram obtidas da WM Mineração, localizada em Goianira-GO, e as amostras de diopsídio foram adquiridas da Mineração Zé da Estrada Ind. Com. Exp. Ltda.

A preparação da amostra de wollastonita consistiu na fragmentação inicial dos blocos com martelo a -1,7mm e peneiramento nas malhas 600 μ m, 425 μ m e 300 μ m. O processo de fragmentação gerou grande quantidade de material fino (abaixo de 300 μ m), que foi descartado. A fração -600 +425 μ m passou por separação magnética através do Separador Frantz para retirar contaminantes ferrosos e o diopsídio, além de passar pelo processo de catação manual com auxílio de microscópio óptico para seleção de partículas de wollastonita pura. O mesmo processo de catação manual foi aplicado à fração -425 +300 μ m. Parte do material selecionado (-600 +300 μ m) para os testes foi destinada à difração de raios-x, e a amostra final foi fragmentada abaixo de 300 μ m em gral de ágata e peneirada em 106 μ m. A fração -300 +106 μ m foi usada nos testes de microflotação, e a fração -106 μ m foi peneirada em 38 μ m, sendo que o material acima de 38 μ m sofreu fragmentação em gral de ágata para obtenção de maior quantidade de material para uso nos testes de potencial zeta.

A amostra de diopsídio tinha um alto grau de pureza e só passou pelo processo de fragmentação, da mesma forma que foi realizado com o mineral wollastonita.

4.2. CARACTERIZAÇÃO

As amostras de diopsídio e wollastonita foram submetidas à difratometria de raios-X realizada em um Difrátômetro Philips, modelo PW1710, utilizando radiação CuK α e cristal monocromador de grafita, velocidade de varredura 0,06 $^{\circ}$ 2 θ /s, tempo de contagem 1s, intervalo de varredura de 3,5 $^{\circ}$ até 90 $^{\circ}$ 2 θ . Os espectros são mostrados nos anexos I e II.

4.3. REAGENTES

Os reagentes são aminas de comprimento de cadeia hidrocarbônica C12 e oleato de sódio com grau de pureza entre 98% e 99% que foram adquiridos da Sigma-Aldrich

Brasil Ltda. Água destilada foi usada em todos os testes. Os reagentes usados para ajuste de pH nos testes de microflotação e para as medidas de potencial zeta foram NaOH e HCl, todos de grau analítico. Para o preparo da solução de acetato de dodecilamina e oleato de sódio, foram utilizados ácido acético e NaOH, respectivamente, todos de grau analítico.

As soluções de amina e ácido oleico foram sempre preparadas no dia de realização dos testes ou no dia anterior aos mesmos.

4.4. POTENCIAL ZETA

As medidas de potencial zeta foram realizadas usando um medidor modelo ZM3-D-G, Zeta Meter system 3.0+, com imagem direta por vídeo da Zeta Meter, Inc, USA. A célula usada corresponde ao fator K igual a 0,65.

Os testes de potencial zeta foram realizados com as amostras de wollastonita e de diopsídio, ambas abaixo de 38 μ m, na concentração de sólidos de 0,2g/l, em três situações distintas: sólido na presença de eletrólito indiferente, sólido na presença de coletor e sólido na presença de eletrólito indiferente e coletor. O eletrólito indiferente utilizado foi o nitrato de sódio (NaNO₃) e os coletores foram amina e ácido oleico. Cada bateria de testes consistiu na preparação da solução, sem mineral, em balão volumétrico de 2L, posteriormente distribuídos em oito provetas de 250mL. A cada início de teste, o mineral já pesado foi adicionado na proveta e o pH ajustado para o teste.

Devido ao fato dos minerais wollastonita e diopsídio apresentarem razoável grau de solubilidade em água em determinadas faixas de pH, não houve tempo de espera para sedimentação do material, uma vez que poderia haver alteração dos resultados. Dessa forma, a retirada do sobrenadante foi feita logo após o ajuste de pH na proveta para realização do teste.

Os reguladores de pH utilizados foram soluções de NaOH e HCl.

Para cada teste realizado foi feita a contagem de 10 partículas, em média.

Antes de cada teste, a célula do Zeta Meter, completamente aberta, foi lavada intensamente com água de torneira e posteriormente com água destilada. A voltagem

usada nos testes foi sempre a maior voltagem possível, para que não gerasse turbilhonamento devido ao aquecimento da suspensão durante as medidas.

Os testes de potencial zeta foram realizados em duplicata.

4.5. TESTES DE FLOTABILIDADE EM TUBO DE HALLIMOND

Os testes de flotabilidade foram realizados em tubo de Hallimond modificado, de volume útil de 170mL, com o auxílio de um agitador magnético conforme ilustrado esquematicamente na Figura 4-1.

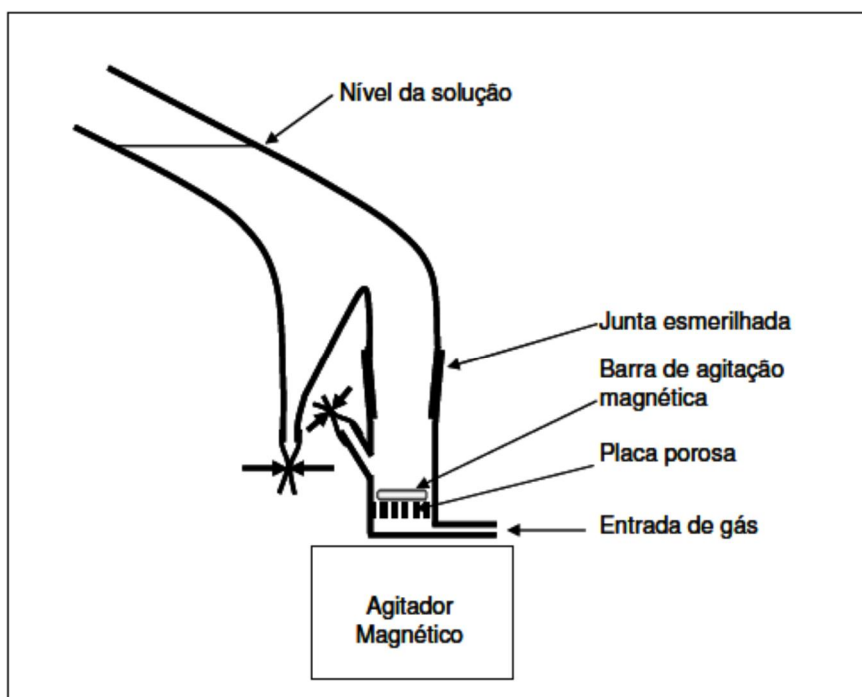


Figura 4-1. Tubo de Hallimond modificado.

A fração $-300 +106\mu\text{m}$ dos minerais wollastonita e diopsídio foi utilizada nos testes e os ensaios consideraram situações com mineral puro e na presença de coletores (amina e ácido oleico), em ampla faixa de pH.

As condições de testes pré-determinadas foram:

- Vazão de gás de 35mL/minuto;
- Tempo de condicionamento;

- 1 minuto para a amina
 - 5 minutos para o ácido oleico
- Tempo de flotação;
 - 1 minuto para a amina
 - 5 minutos para o ácido oleico
- Massa de 0,5 grama de mineral.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos em relação ao comportamento do potencial zeta e da flotabilidade para a wollastonita e o diopsídio na presença de amina e ácido oleico. A avaliação buscou também investigar a possibilidade de uso da flotação seletiva para obtenção da wollastonita, compreendendo melhor os mecanismos de adsorção dos reagentes selecionados nos minerais objetos de estudo desse trabalho.

5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas das amostras de wollastonita e diopsídio são mostrados nos apêndices I e II, e indicam que as amostras são puras.

5.2. TESTES DE POTENCIAL ZETA

Wollastonita

Os resultados dos testes de potencial zeta da wollastonita estão apresentados no gráfico a seguir (Figura 5-1).

Os testes com wollastonita foram realizados com acetato de dodecilamina e oleato de sódio, utilizando nitrato de sódio como eletrólito indiferente. O nitrato de sódio foi utilizado com concentração de $2 \times 10^{-3} \text{M}$, a dodecilamina foi testada nas concentrações de $1 \times 10^{-4} \text{M}$ e $1 \times 10^{-5} \text{M}$ e o oleato de sódio foi testado na concentração $1 \times 10^{-4} \text{M}$.

O resultado do potencial zeta da wollastonita considerando apenas a presença do nitrato de sódio mostra que a carga de superfície do mineral é negativa em ampla faixa de pH e que o ponto isoelétrico (PIE) ocorre em torno de pH 4. No resultado também foi possível visualizar em pH ácido, abaixo do PIE, que a carga superficial é positiva.

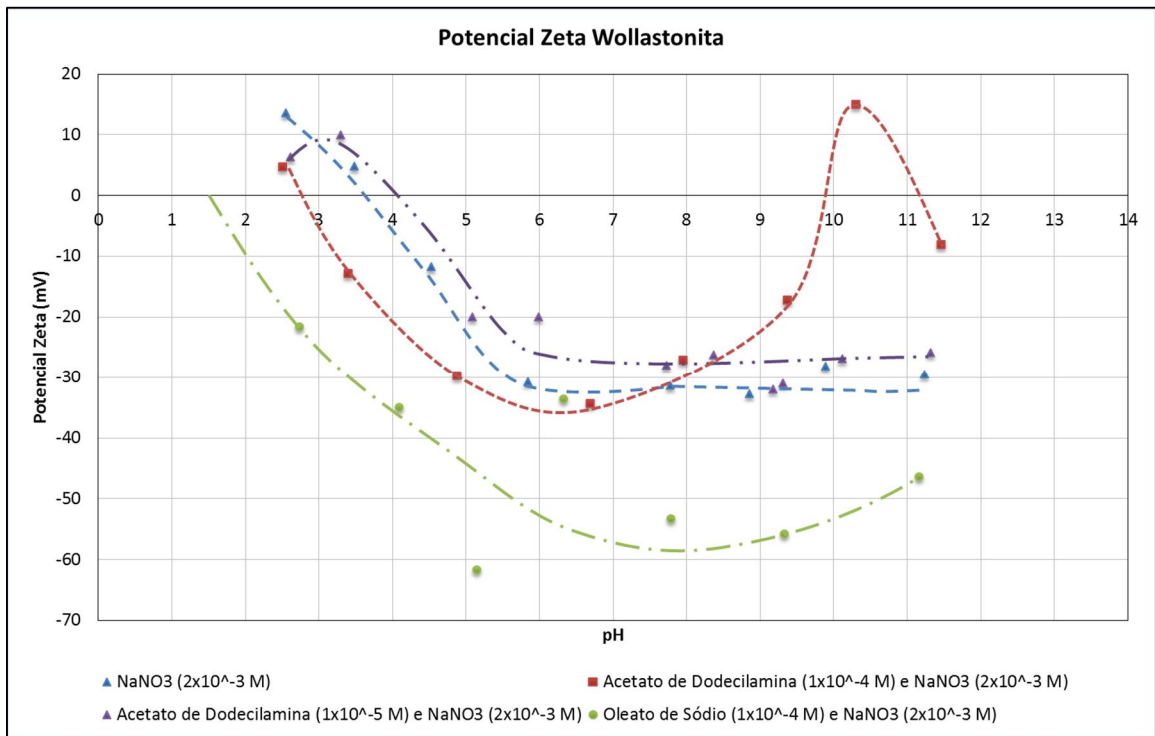


Figura 5-1. Potencial Zeta da wollastonita da presença de nitrato de sódio, dodecilamina e ácido oleico.

Ao adicionar a dodecilamina na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ observou-se que a partir de pH 7 a carga superficial começa a se tornar menos negativa até atingir a inversão de carga próximo ao pH 10, e depois volta a ser negativa, em torno de pH 11,5. A mudança de carga indica que houve adsorção do reagente na superfície do mineral e que possivelmente em faixa de pH próximo a 10 a flotabilidade seria mais significativa. A adsorção em pH 10 pode ser explicada pelo fato de que nesse pH predomina a forma iônica da dodecilamina possibilitando a adsorção por forças de natureza eletrostáticas entre a parte polar da dodecilamina e a superfície negativa do mineral (VIANA, 2006). Este tipo de adsorção é caracterizado por uma reação rápida, configurando assim o tempo de condicionamento para esse reagente. Os resultados

do teste com dodecilamina em uma concentração menor, $1 \times 10^{-5} \text{M}$, mostram que a carga de superfície da Wollastonita praticamente não se altera.

Na presença de oleato de sódio na concentração $1 \times 10^{-4} \text{M}$ e nitrato de sódio na concentração $2 \times 10^{-3} \text{M}$, observou-se que houve adsorção do oleato de sódio em toda a faixa de pH testada, independentemente da carga de superfície da wollastonita ser negativa ou positiva. Tal comportamento indica que a adsorção do ácido oleico na superfície da wollastonita é uma adsorção de natureza química. A curva sugere que o ponto isoelétrico (PIE) tenha ocorrido em torno de pH 1,5, uma vez que não foi possível realizar medidas abaixo de pH 2,7.

Diopsídio

Os resultados dos testes de potencial zeta do diopsídio estão apresentados no gráfico a seguir (Figura 5-2).

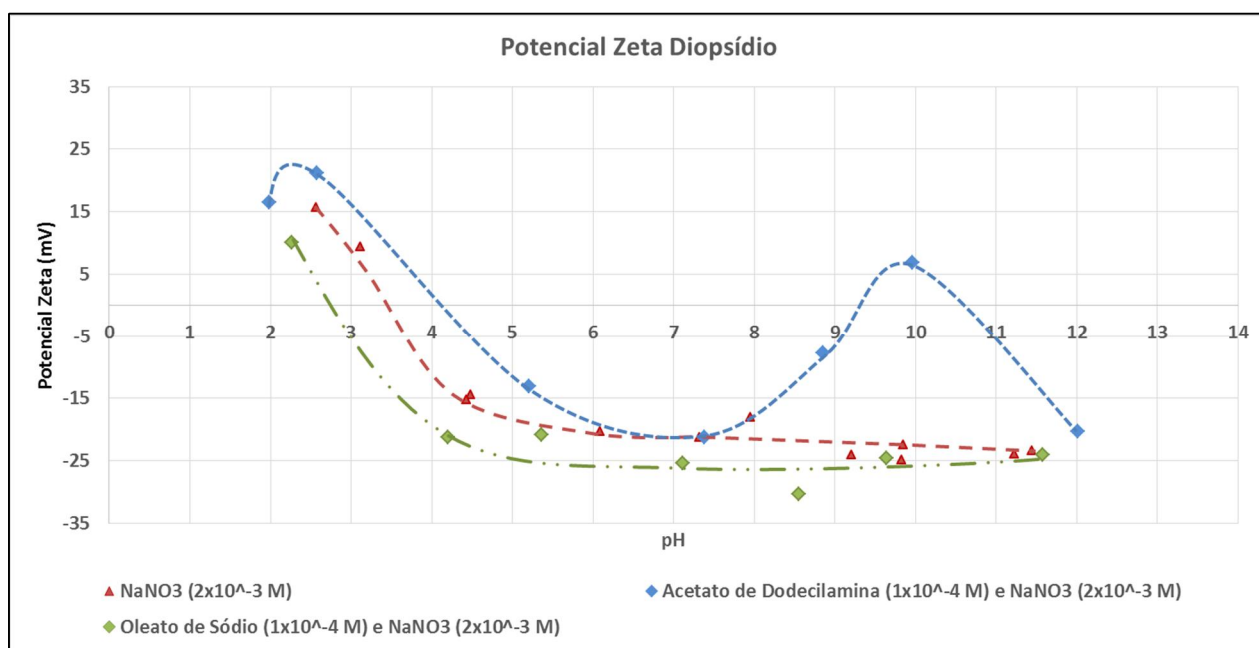


Figura 5-2. Potencial Zeta do diopsídio da presença de nitrato de sódio, dodecilamina e ácido oleico.

Os testes com diopsídio foram realizados com acetato de dodecilamina e oleato de sódio, utilizando nitrato de sódio como eletrólito indiferente. O nitrato de sódio foi utilizado com concentração de $2 \times 10^{-3} \text{M}$, a dodecilamina e o oleato de sódio foram testados na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{M}$.

O resultado do potencial zeta do diopsídio considerando apenas a presença do nitrato de sódio mostra que a carga de superfície do mineral é negativa em ampla faixa de pH e que o ponto isoelétrico (PIE) ocorre em torno de pH 3,5. Na curva também foi possível visualizar em pH ácido, abaixo do PIE, que a carga superficial é positiva.

Ao adicionar a dodecilamina na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{M}$ observou-se que a partir de pH 7 a carga superficial começa a se tornar menos negativa até atingir a inversão de carga próximo ao pH 9, e depois volta a ser negativa, em torno de pH 11. A mudança de carga indica que houve adsorção do reagente na superfície do mineral e que possivelmente em faixa de pH próximo a 10 a flotabilidade seria mais significativa. O comportamento apresentado pelo diopsídio é semelhante ao apresentado pela wollastonita considerando a adição de dodecilamina. A adsorção em pH 10 pode ser explicada da mesma forma que foi feita para a wollastonita, o que evidencia uma adsorção de natureza eletrostática.

Não foram realizados testes com dodecilamina na concentração de $1 \times 10^{-5} \text{M}$ pelo fato de que para a wollastonita praticamente não houve alteração da carga de superfície.

Na presença de oleato de sódio na concentração $1 \times 10^{-4} \text{M}$ e nitrato de sódio na concentração $2 \times 10^{-3} \text{M}$, observou-se que houve adsorção do oleato de sódio em toda a faixa de pH testada, independentemente da carga de superfície do diopsídio ser negativa ou positiva. Tal comportamento indica que a adsorção do ácido oleico na superfície do diopsídio é uma adsorção de natureza química, assim como ocorreu para wollastonita. A curva mostra que o ponto isoelétrico (PIE) ocorreu em torno de pH 3,0.

Em síntese, a wollastonita e o diopsídio apresentam comportamentos semelhantes em relação à carga de superfície. Ambos apresentam carga negativa em ampla faixa de pH e ponto de reversão de carga em pH ácido (entre pH 2,0 e 5,0), e quando estão na presença de acetato de amina, tanto a wollastonita quanto o diopsídio voltam a apresentar carga positiva em pH básica (entre pH 9,0 e 11,0).

5.3. TESTES DE MICROFLOTAÇÃO EM TUBO DE HALLIMOND

Wollastonita

Os resultados dos testes de microflotação da wollastonita estão apresentados no gráfico a seguir (Figura 5-3).

Os testes foram realizados nas concentrações de $1 \times 10^{-4} \text{M}$ e $1 \times 10^{-5} \text{M}$ para o acetato de dodecilamina e na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{M}$ para o ácido oleico. Os resultados mostram que com a maior concentração de dodecilamina, a wollastonita alcançou altos valores de flotabilidade em faixa de pH acima de pH 6, sendo que este foi o pH de maior flotabilidade. Conforme esperado com base nos resultados dos testes de potencial zeta, os testes de flotabilidade utilizando amina na concentração $1 \times 10^{-5} \text{M}$ não apresentaram valores expressivos.

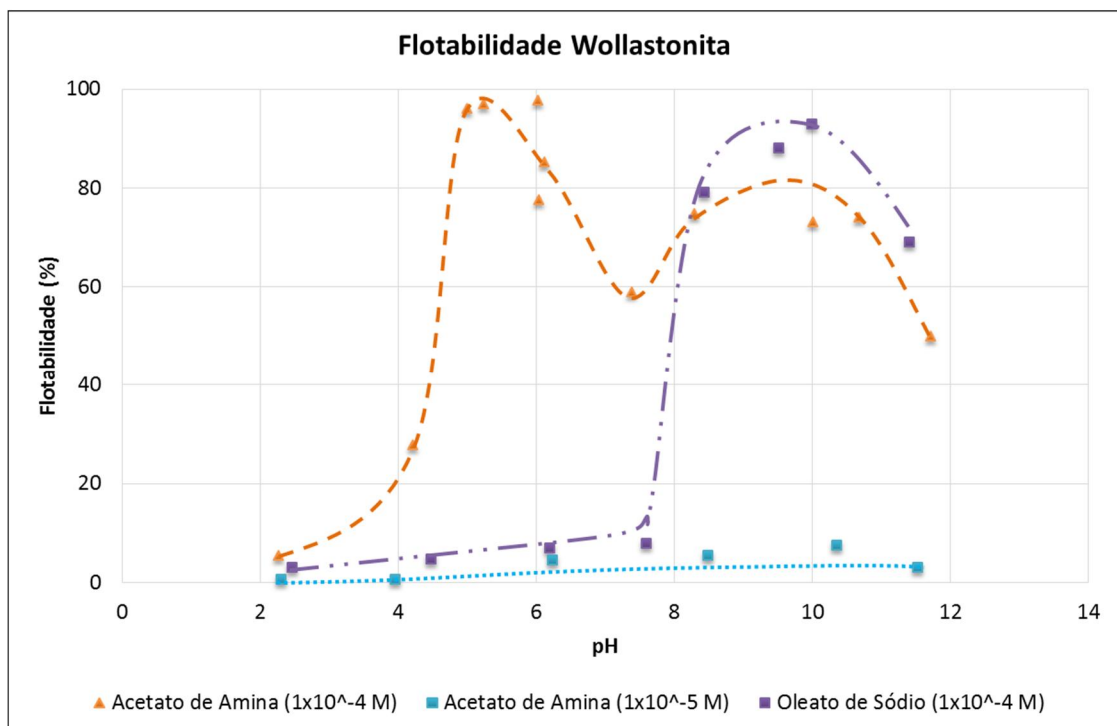


Figura 5-3. Microflotação da wollastonita na presença de dodecilamina e ácido oleico.

A flotabilidade da wollastonita com o oleato de sódio não ultrapassou 10% até próximo de pH 8,0, havendo porém um grande aumento em torno de pH 8,5. Em pH 10 a flotabilidade atinge valor máximo, 93%, voltando a diminuir até pH 12.

Diopsídio

Os resultados dos testes de microflotação do diopsídio estão apresentados no gráfico a seguir (Figura 5-4).

Os testes foram realizados nas concentrações de $1 \times 10^{-4} \text{M}$, $5 \times 10^{-5} \text{M}$ e $1 \times 10^{-5} \text{M}$ para o acetato de dodecilamina e na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{M}$ para o ácido oleico. Os resultados mostram que para as concentrações de $1 \times 10^{-4} \text{M}$ e $5 \times 10^{-5} \text{M}$ de acetato de dodecilamina não houve diferenças significativas na curva de flotabilidade. Entre pH 7

e 10 foram alcançadas as maiores flotabilidades, com valor praticamente constante acima de 95%. Estes resultados são coerentes com o resultado alcançado para o potencial zeta, que mostra um pico de adsorção em torno de pH 10. Já na concentração de $1 \times 10^{-5} \text{M}$, a flotação não foi expressiva em toda a faixa de pH testada, porém houve um pico de flotabilidade em torno de pH 9, que também é coerente com os resultados obtidos no potencial zeta.

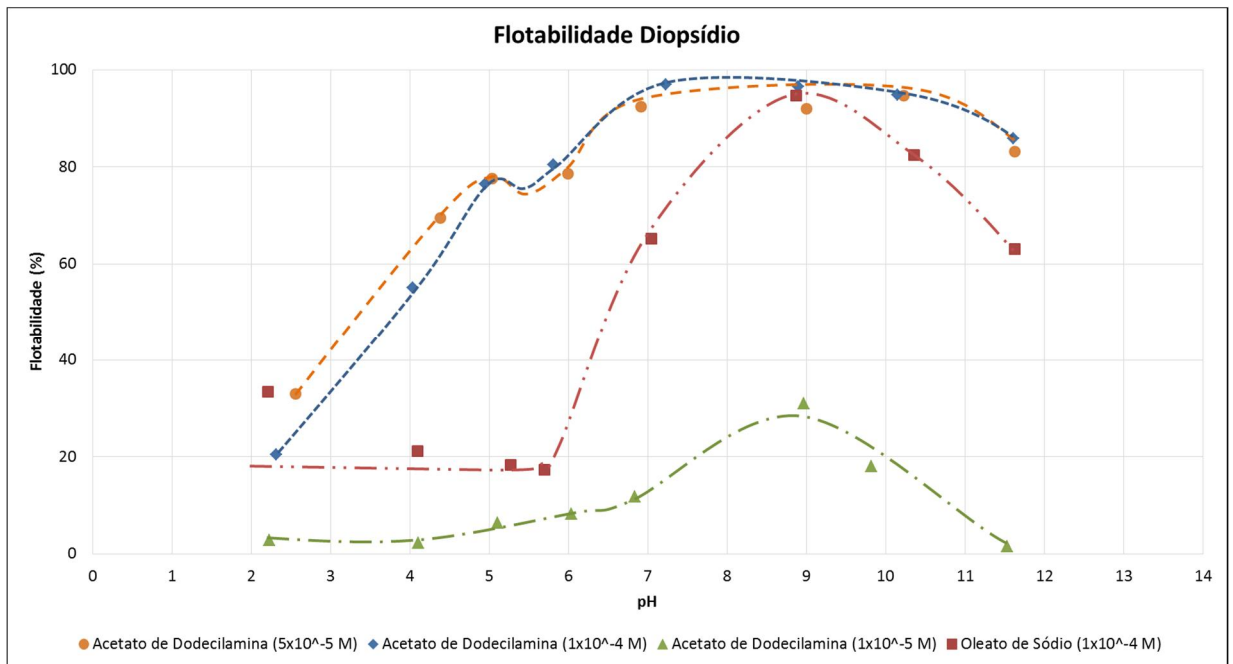


Figura 5-4. Microflotação do diopsídio na presença de dodecilamina e ácido oleico.

A flotabilidade do diopsídio com oleato de sódio na concentração $1 \times 10^{-4} \text{M}$ apresentou maior valor em torno de pH 9, o que confirma a adsorção de natureza química uma vez que ambos têm carga negativa.

5.4. COMPARAÇÃO ENTRE OS MINERAIS TESTADOS E DEMAIS MINERAIS ACESSÓRIOS

Flotação com acetato de dodecilamina

Os resultados de microflotação obtidos para a wollastonita com acetato de dodecilamina indicam maior flotabilidade em torno de pH 6, atingindo flotabilidade acima de 90%. Nesse ponto a flotabilidade do diopsídio tem um valor bem expressivo, em torno de 80%.

Um gráfico comparativo das curvas de flotabilidade da wollastonita e do diopsídio com dodecilamina é apresentado na Figura 5-5.

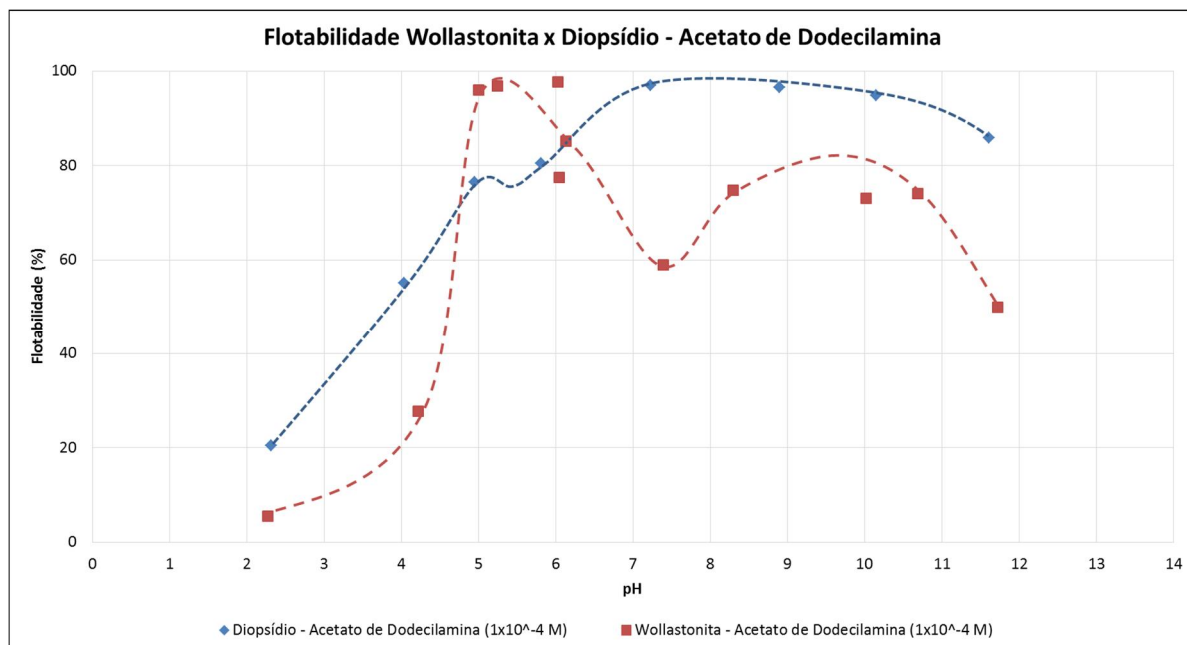


Figura 5-5. Curvas de flotabilidade da wollastonita e diopsídio com acetato de dodecilamina.

Analisando as curvas da wollastonita e do diopsídio nota-se a inexistência de uma faixa de pH em que seja possível uma flotação seletiva.

Em relação à calcita, em torno de pH 6 a flotabilidade desse mineral não ocorre de maneira significativa (aproximadamente 10%) conforme mostrado anteriormente, com maior flotabilidade em faixa de pH básica (Figura 5-6).

Tal diferença de flotabilidade em relação à wollastonita indica uma possibilidade de separação da calcita do minério de wollastonita utilizando dodecilamina em torno de pH 6 (Figura 5-7).

O quartzo e o feldspato, no caso a microclina, atingem recuperações altíssimas, em torno de 90%, em grande faixa de pH (Figura 5-8). Fica claro que não é possível separar a wollastonita do quartzo utilizando acetato de dodecilamina, uma vez que estes minerais flutam em mesma faixa de pH. Em relação à microclina, é possível identificar uma janela de seletividade entre pH 3 e 4, onde a flotabilidade da wollastonita é abaixo de 20% enquanto a microclina atinge 90% de flotabilidade, utilizando acetato de dodecilamina.

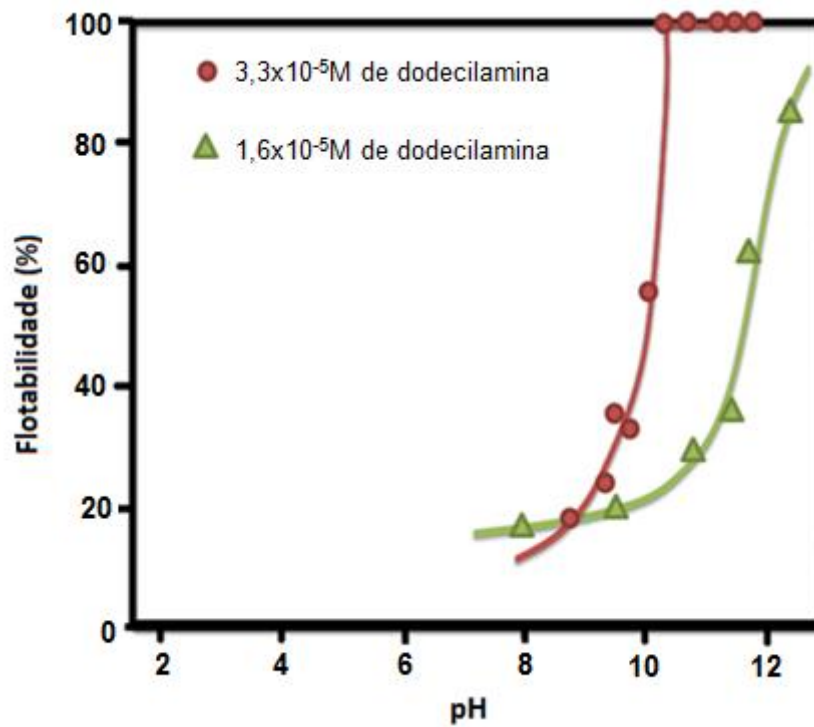


Figura 5-6. Determinação do ponto de carga zero a partir da flotação da calcita com acetato de dodecilamina (adaptado de SOMASUNDARAN e AGAR, 1967).

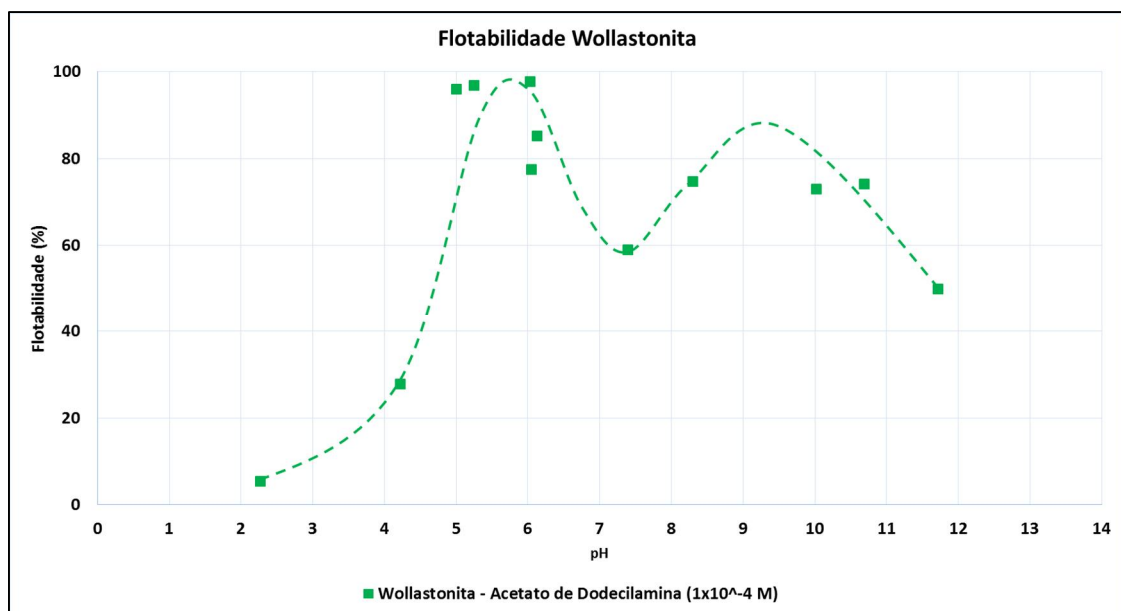


Figura 5-7. Flotabilidade da wollastonita com amina.

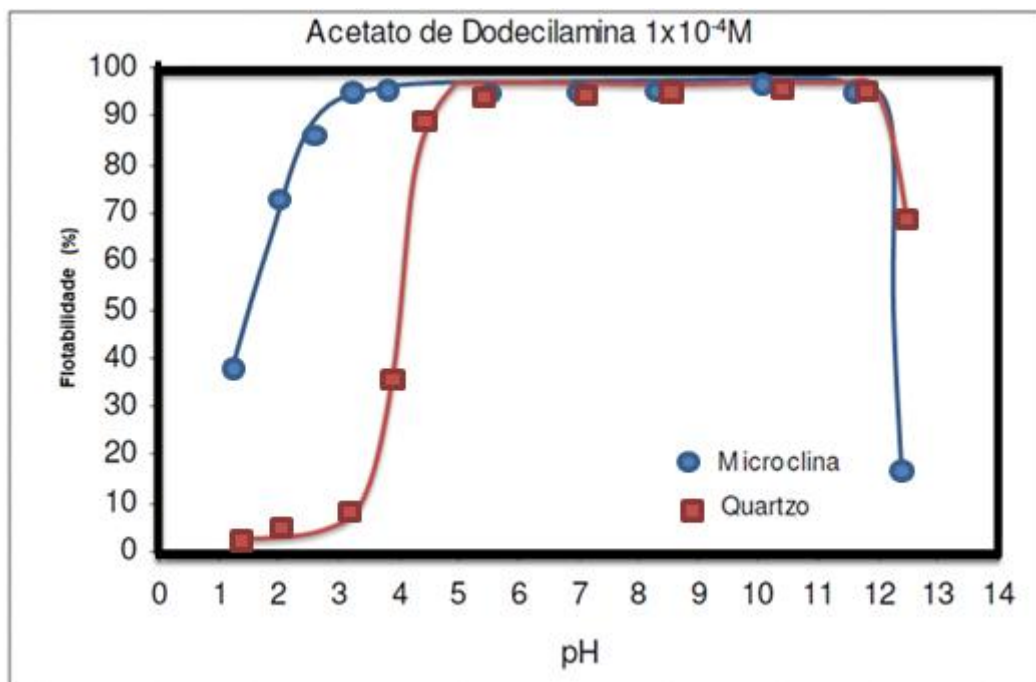


Figura 5-8. Microflotação com acetato de dodecilamina, $1 \times 10^{-4} \text{M}$ em faixa ampla de pH (adaptado de VIANA, 2006).

Flotação com oleato de sódio

Os resultados de microflotação obtidos para a wollastonita com oleato de sódio indicam maior flotabilidade em torno de pH 10, atingindo flotabilidade acima de 90% (Figura 5-9). Em faixa de pH ácida e neutra, a flotabilidade da wollastonita foi abaixo de 10% e apresentou um aumento brusco entre pH 7,5 e 8,0.

O diopsídio apresentou valores mais expressivos em faixa de pH mais ácida e neutra, registrando aumento gradativo em torno de pH 6,0. Em pH 10 a flotabilidade do diopsídio também foi significativa e atingiu valores também acima de 90% (Figura 5-10).

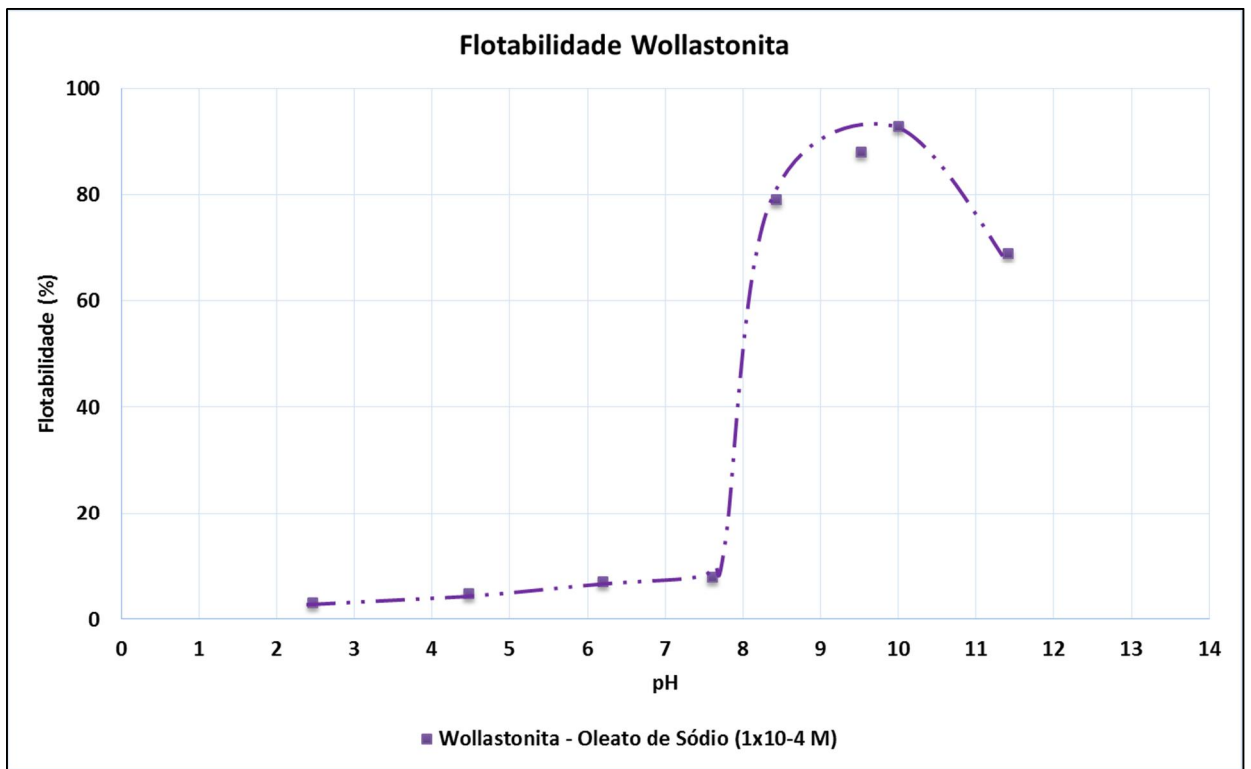


Figura 5-9. Flotabilidade da wollastonita com oleato de sódio.

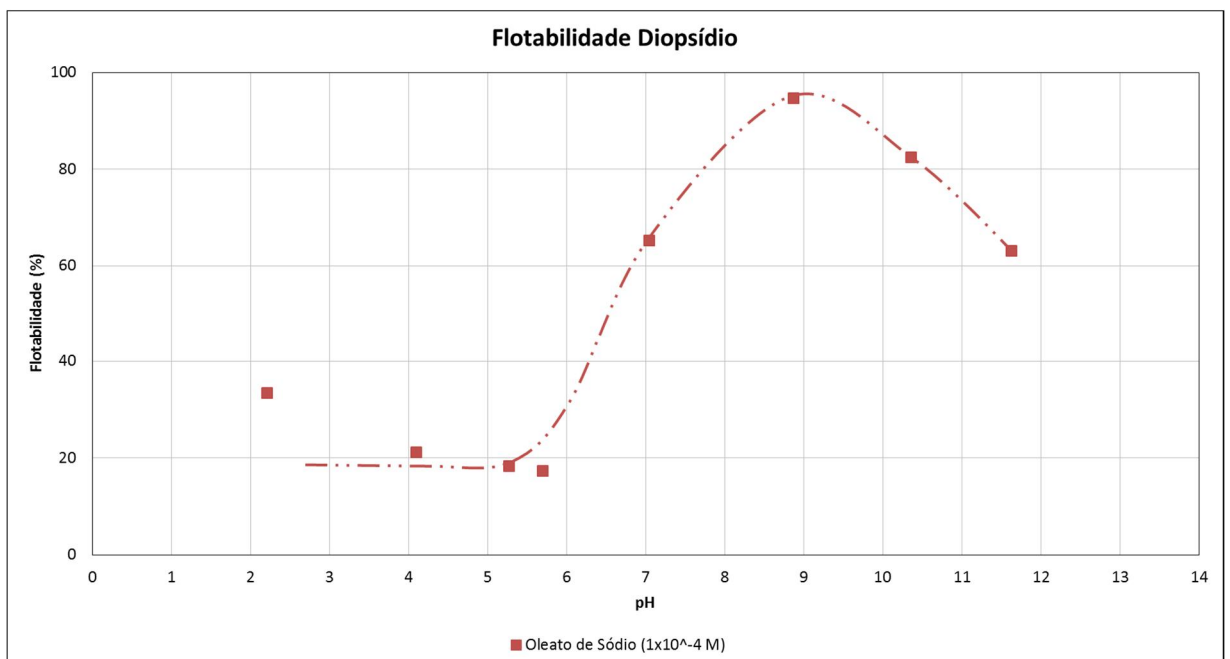


Figura 5-10. Flotabilidade do diopsídio com oleato de sódio.

Um gráfico comparativo das curvas de flotabilidade da wollastonita e do diopsídio com oleato de sódio é apresentado na Figura 5-11.

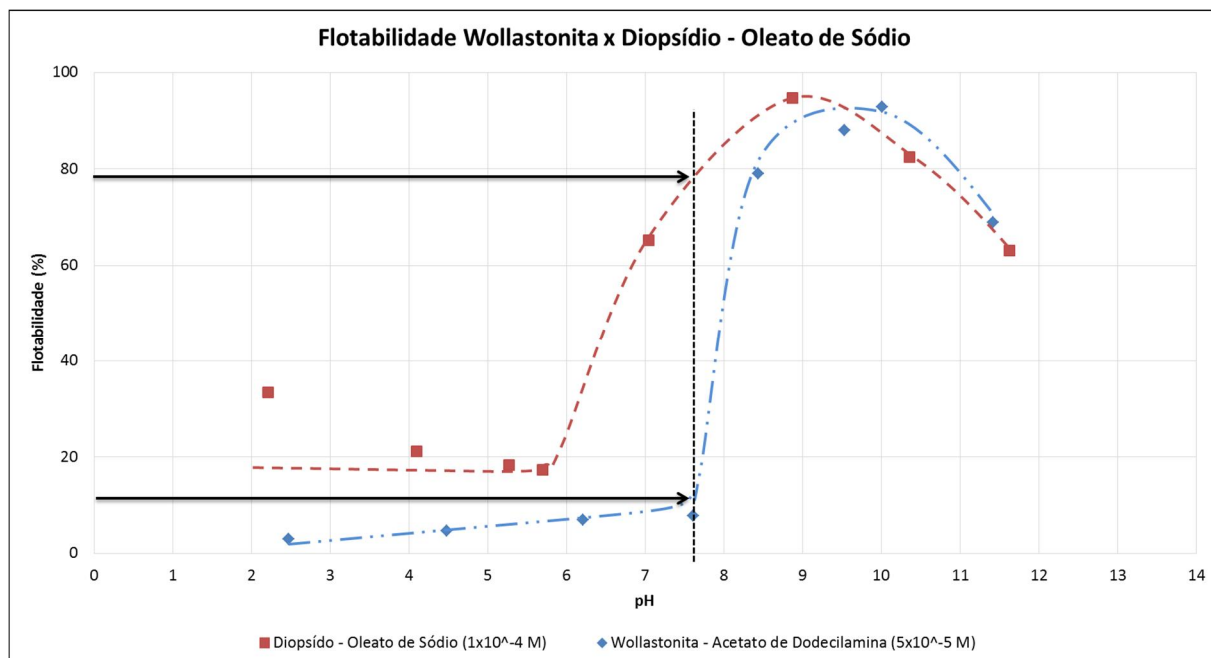


Figura 5-11. Curvas de flotabilidade da wollastonita e diopsídio com oleato de sódio.

Comparando as curvas de flotabilidade da wollastonita e do diopsídio é possível identificar uma possível faixa de pH em que a flotabilidade seletiva entre esses minerais poderia ocorrer. Em torno de pH 7,5 a flotabilidade da wollastonita é abaixo de 10% e a do diopsídio atinge quase 80%. Apesar de ser uma faixa bem estreita de pH, essa região pode representar uma janela de seletividade.

A flotabilidade da calcita com oleato de sódio considerando a concentração mais próxima da utilizada nos testes ($1,2 \times 10^{-4} \text{M}$) não atingiu valores significativos na faixa de pH testada. Em torno de pH 8, a flotabilidade da calcita é muito baixa, sendo mais expressiva em torno de pH 12 (Figura 5-12).

Tanto o quartzo quanto a microclina apresentaram valores inexpressivos de flotabilidade utilizando oleato de sódio na concentração ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) para toda a faixa de pH testada (Figura 5-13).

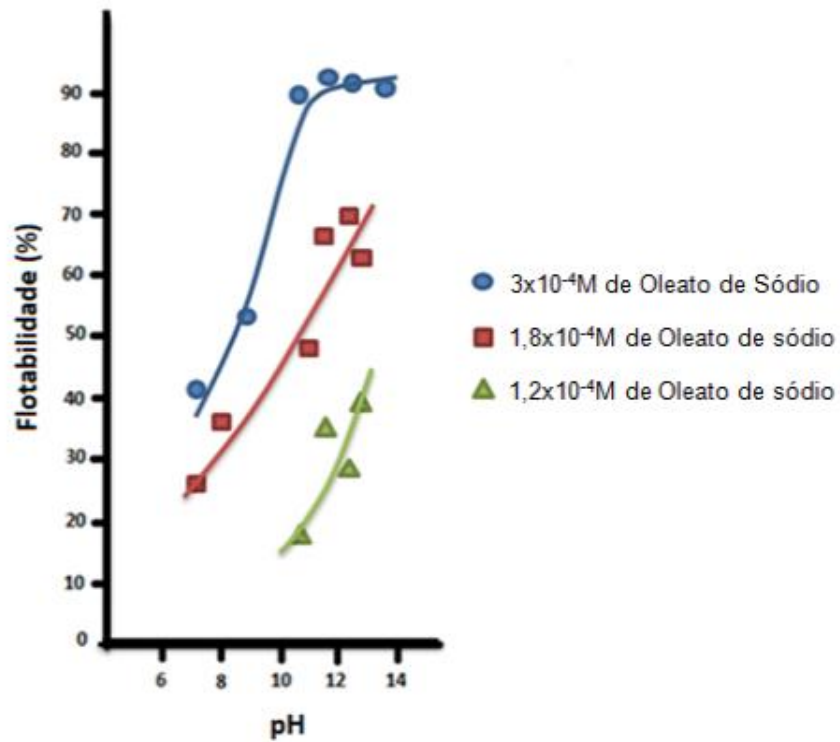


Figura 5-12. Flotabilidade da calcita (adaptado de PUGH e STENIUS, 1985).

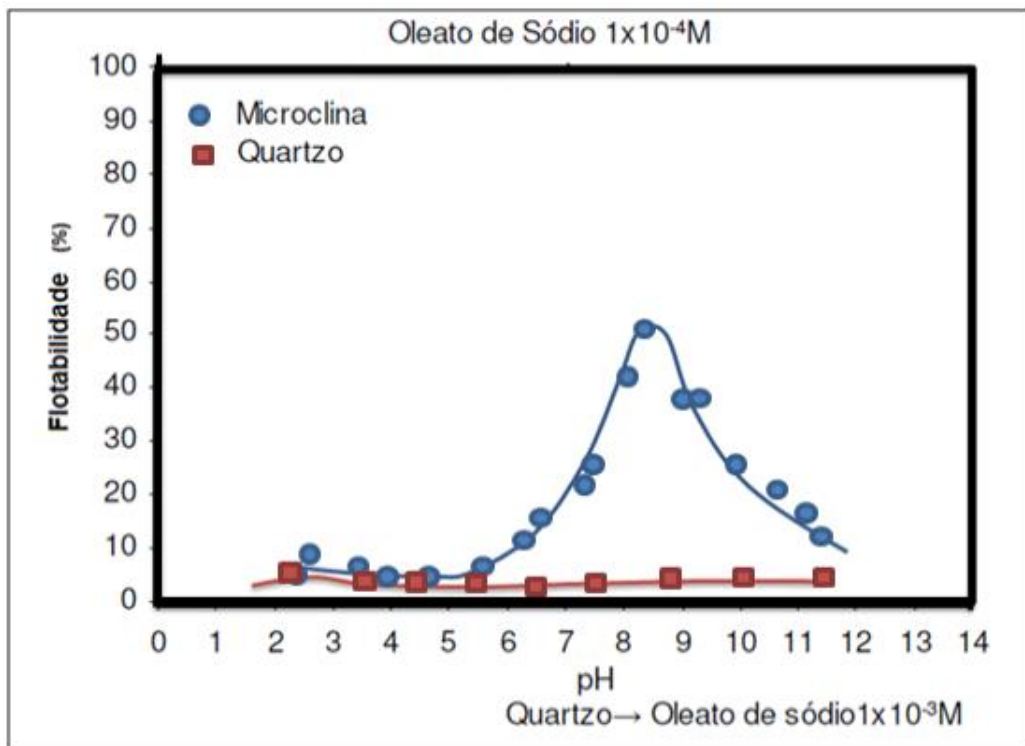


Figura 5-13. Microflotação de quartzo e microclina com oleato de sódio em faixa ampla de pH (adaptado de VIANA, 2006).

A Tabela V-1 apresenta os resultados de potencial zeta e flotabilidade para os minerais testados, wollastonita e diopsídio, e também os valores encontrados na literatura para calcita, quartzo e feldspato.

Tabela V-1. Resumo de resultados para potencial zeta e flotabilidade.

Mineral	Ponto isoelétrico	pH com maior flotabilidade (amina)	pH com maior flotabilidade (ácido oleico)
Wollastonita	3,8	5 - 6 (acima de 90%)	9 - 11 (90%)
Diopsídio	3,5	7 - 11 (acima de 90%)	8 - 10 (acima de 90%)
Calcita	6,0	10 - 12 (acima de 90%)	10 - 14 (acima de 90%)
Quartzo	1,5 - 2,5	4 - 6 (90%)	2 - 6 (abaixo de 10%)
Feldspato	2,0 - 4,0	4 - 6 (90%)	2 - 6 (50%)

Diante dos resultados analisados, pode-se concluir que a separação da wollastonita por flotação utilizando amina como coletor não é eficiente em relação ao diopsídio e ao quartzo, porém há evidência de possibilidade de separação em relação à calcita em torno de pH 6 e em relação à microclina em torno de pH 3.

Considerando o oleato de sódio como coletor, há evidências de que é possível separar a wollastonita do diopsídio em uma estreita faixa de pH (7-8). Em relação à calcita, há um indício de seletividade da wollastonita em torno de pH 10. Em relação ao quartzo e à microclina não foi possível concluir, uma vez que estes minerais só foram testados até pH 6, apresentando baixa flotabilidade nessa faixa de pH assim como a wollastonita.

6. CONCLUSÕES

Os testes de potencial zeta com a wollastonita e com o diopsídio mostraram que a carga superficial de ambos é negativa em ampla faixa de pH, atingindo valor positivo em pH abaixo do PIE, em torno de 3,5. Na presença de dodecilamina, houve reversão de carga em pH 10 e, em seguida, nova reversão em pH 11 para a wollastonita. O diopsídio teve comportamento semelhante e atingiu a reversão de carga em pH 9,5 e, novamente, em pH 10,5. Na presença de oleato de sódio, a carga superficial da wollastonita se tornou mais negativa em toda a faixa de pH testada, com possível ocorrência do ponto isoelétrico em torno de pH 1,5. Em relação ao diopsídio na presença de oleato de sódio, a carga superficial se tornou mais negativa a partir do ponto isoelétrico (em torno de pH 3).

Os testes de microflotação mostraram que tanto a wollastonita quanto o diopsídio apresentam flotabilidade significativa na mesma faixa de pH utilizando dodecilamina como coletor. Dessa forma, se torna inviável a flotação seletiva entre os dois minerais utilizando esse reagente.

Uma possível janela de seletividade foi identificada com o oleato de sódio considerando a wollastonita e o diopsídio. Entre pH 7 e 8 o diopsídio atinge quase 80% de flotabilidade, enquanto a wollastonita atinge em torno de 10%. Sendo assim, a flotação representa uma possível forma de remover o diopsídio da wollastonita, além da separação magnética.

Uma segunda possível janela de seletividade identificada foi a separação da calcita do minério de wollastonita utilizando dodecilamina em torno de pH 6. Nessa faixa, a calcita tem flotabilidade em torno de 10% e a wollastonita atinge níveis altíssimos de flotabilidade. Uma terceira janela de seletividade, também em relação à calcita, também foi evidenciada utilizando o oleato de sódio em torno de pH 10, em que a wollastonita atinge alta flotabilidade (acima de 90%), enquanto a flotabilidade da calcita é mínima.

Em relação ao feldspato (microclina) foi identificada uma quarta janela de seletividade utilizando o acetato de dodecilamina em torno de pH 3. Neste ponto a flotabilidade da microclina é máxima (acima de 90%) enquanto a flotabilidade da wollastonita fica em torno de 10%.

A concentração de wollastonita através da remoção dos minerais acessórios utilizando a flotação não é possível numa única etapa, e a separação da wollastonita do quartzo

e feldspato (microclina) apresenta a situação mais crítica de separação. Esses minerais apresentam comportamento extremamente semelhante.

7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos indicam um potencial para aplicação industrial da flotação na remoção de diopsídio do minério de wollastonita (flotação reversa de wollastonita) com oleato de sódio em faixa de pH entre 7 e 8, remoção de calcita utilizando dodecilamina em torno de pH 6 (flotação direta de wollastonita) e oleato de sódio em torno de pH 10 (flotação direta de wollastonita), e também remoção de microclina utilizando dodecilamina em torno de pH 3 (flotação reversa de wollastonita). Atualmente o diopsídio é quase sempre removido do minério de wollastonita através de separação magnética, e a flotação pode representar uma nova opção dentro do processo de beneficiamento da wollastonita. O estudo realizado abre caminhos para desenvolvimento de um processo de flotação que possa viabilizar a produção de wollastonita no Brasil frente às várias aplicações de uso que esse mineral apresenta.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os testes realizados nesse trabalho abrem caminhos para novos testes com intuito de desenvolver uma rota de flotação para produção de wollastonita. Porém, os estudos ainda são bem iniciais e precisam de maior amadurecimento e testes em pontos mais específicos, conforme citado a seguir:

- Analisar o uso de dodecilamina na flotação de calcita e de wollastonita em faixa de pH em torno de 6, de forma a verificar a viabilidade da flotação seletiva entre esses minerais. Adicionalmente, testes de microflotação com variação de concentração de reagente e medidas de tensão superficial do também complementariam o trabalho.
- Analisar o uso de dodecilamina na flotação seletiva de microclina e wollastonita em faixa de pH em torno de 3, de forma a verificar a viabilidade da flotação seletiva entre esses minerais. Adicionalmente, testes com variação de concentração de reagente e medidas de tensão superficial também complementariam o trabalho.
- Analisar o uso de oleato de sódio na flotação seletiva de calcita e de wollastonita em faixa de pH em torno de 10, de forma a verificar a viabilidade da flotação seletiva entre esses minerais. Adicionalmente, testes com variação de concentração de reagente e medidas de tensão superficial também complementariam o trabalho.
- Analisar o uso de oleato de sódio na flotação seletiva de diopsídio e wollastonita em faixa de pH em torno de 8, de forma a verificar a viabilidade da flotação seletiva entre esses minerais. Adicionalmente, testes com variação de concentração de reagente e medidas de tensão superficial também complementariam o trabalho.
- Investigar de maneira mais detalhada o comportamento na flotação do quartzo e wollastonita, de forma a identificar uma condição adequada (reagente, faixa de pH e concentração) para remoção do quartzo do minério de wollastonita. Nessa situação, talvez seja necessário analisar o uso de modificadores de superfície para possibilitar a flotação seletiva, uma vez que esses minerais apresentam características físicas e químicas bem semelhantes.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ARNOULD, R., BROWNBILL, E. E., IHLE, S. W. *Hallimond Tube Flotation of Scheelite and Calcite with Amines*. International Journal of Mineral Processing, v. 5, p.143-152, 1978.
- (2) BRUYN, P.L., AGAR, G.E. *Surface Chemistry of Flotation*. In: Fuerstenau, D.W.(ed), Froth Flotation, Chapter 5, New York, Society of Mining Engineers, 1962.
- (3) CASEY, W.H., WESTRICH, H.R., BANFIELD, J.F., FERRUZZI, G., ARNOLD, W. *Leaching and reconstruction at surfaces of dissolving chainsilicate minerals*. Nature 366, p253s–256s, nov 1993.
- (4) DIKMEN, S. *Removal of magnetic fractions from wollastonite ore using magnetic separation*. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 23, 2006, Istanbul. New York: PROMEDADVERTISINGAGENCY, 2006.
- (5) FERNANDES, R.F.C., LUZ, A.B., CASTILHOS, Z.C. *Agrominerais para o Brasil*. CETEM, 2010.
- (6) FUERSTENAU, D.W., RAGHAVAN, S. *The crystal chemistry, surface properties and flotation behavior of silicate minerals*. In: PROCEEDINGS OF THE XII INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 1977, São Paulo, vol. II, pp. 368–415.
- (7) HOU, X., DING, H., LIANG, Y., ZHENG, Y.X., YANG, Z.D., LUO, H.N. *Mechanism of surface hydrophobicity modification of wollastonite powder*. Materials Research Innovations v.17, 2013, s1-260 – s1-266.
- (8) KLEIN, C., *Mineral Science*. 22.ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2002.
- (9) KUNDU, T.K., RAO, K. H., PARKER, S.C. *Competitive adsorption on wollastonite: an atomistic simulation approach*. American Chemical Society, 2005, p11286–11295.
- (10) LIEBAU, F., HILMER, W., LINDEMANN, G. *Über die Kristallstruktur des Pyroxmangits (Mn,Fe,Ca,Mg)SiO₃*. Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, Deutschland. Acta Cryst. 12: 177-181, 1959.
- (11) MORAES, R., FUCK, R.A., BROWN, M., PICCOLI, P., Baldwin, J., Dantas, E.L., Laux, J.H., Junges, S.L. *Wollastonite–scapolite–clinopyroxene marble of the Anápolis-*

Itaçu Complex, Goiás: more evidence of ultrahigh-temperature metamorphosis. Revista Brasileira de Geociências v.37, p11-17, Dezembro 2007.

(12) PERES, A.E.C., MONTE, M.B.M. *Química de Superfície na Flotação*. Rio de Janeiro: CETEM, 2010.

(13) PRABHAKAR, S.; RAO, K. H.; FORSLING, W. *Dissolution of wollastonite and its flotation and surface interactions with tallow-1,3-diaminopropane (duomeen T)*. Minerals Engineering v.18, n7, p691s–700s, Jun 2005.

(14) PUGH, R., STENIUS, P. *Solution Chemistry Studies and Flotation Behaviour of Apatite, Calcite and Fluorite Minerals with Sodium Oleate Collector*. International Journal of Mineral Processing, v. 15, p.193-218, 1985.

(15) RABOCKAY, T. *Físico-química de Superfícies*. Organização dos Estados Americanos, 1979, Washington, 128p.

(16) RUIZ-AGUDO, E., PUTNIS, C.V., RODRIGUEZ-NAVARRO, C., PUTNIS, A. *Mechanism of leached layer formation during chemical weathering of silicate minerals*. Geology Society of America v. 40, no. 10, p. 947-950, Outubro 2012.

(17) SCHOTT, J., POKROVSKY, O.S., SPALLA, O., DEVREUX, F., GLOTER, A., MIELCZARSKI, J.A. *Formation, growth and transformation of leached layers during silicate minerals dissolution: The example of wollastonite*. Geochimica et Cosmochimica Acta 98, p. 259-281, 2012.

(18) SOMASUNDARAN, P., AGAR, G.E. *The Zero Point of Charge of Calcite*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 24, p.433-440, 1967.

(19) VIANA, P.R.M., ARAUJO, A.C., PERES, A.E.C. *Teoria e Prática do Tratamento de Minérios*. 1.ed. São Paulo: Signus Editora, 2006. Volume 4.

(20) VIANA, P.R.M. *Flotação de Espodumênio, Microclina, Quartzo e Muscovita com Coletores Aniônicos, Catiônicos, Anfotéricos e Mistura de Coletores*, 2006. Tese (Doutorado em Tecnologia Mineral) - Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Minas. Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.

(21) VIDYADHAR, A., HANUMANTHA RAO, K. *Adsorption mechanism of mixed cationic/anionic collectors in feldspar-quartz flotation system*. Journal of Colloid and Interface Science, v.306, p.195–204, 2007.

(22) VIRTÁ L.R. *Wollastonite*. Minerals Yearbook, USGS, Set 2013.

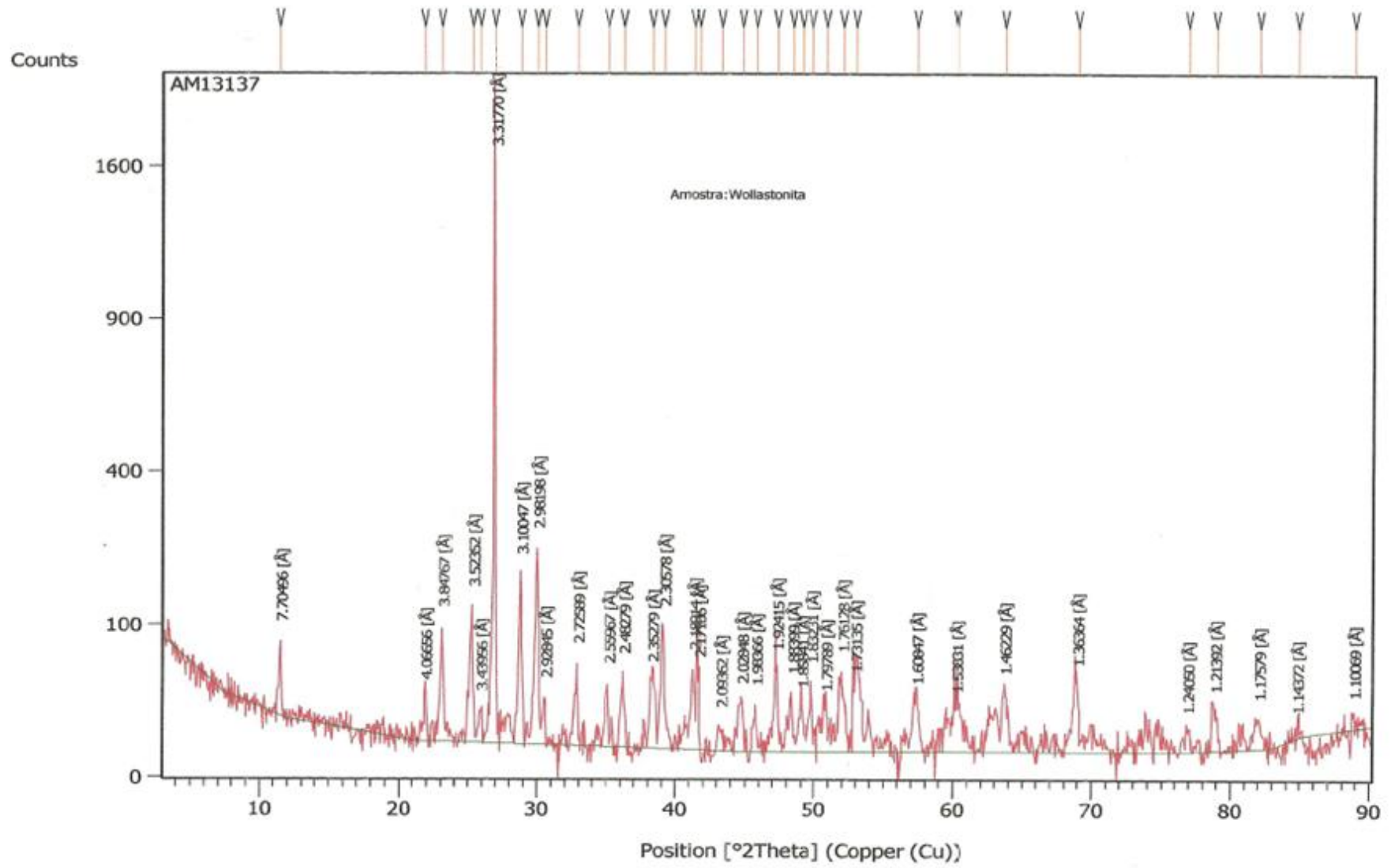
(23) VIRTÀ L.R. *Wollastonite*. Minerals Yearbook, USGS, Set 2014.

10. REFERÊNCIAS CONSULTADAS

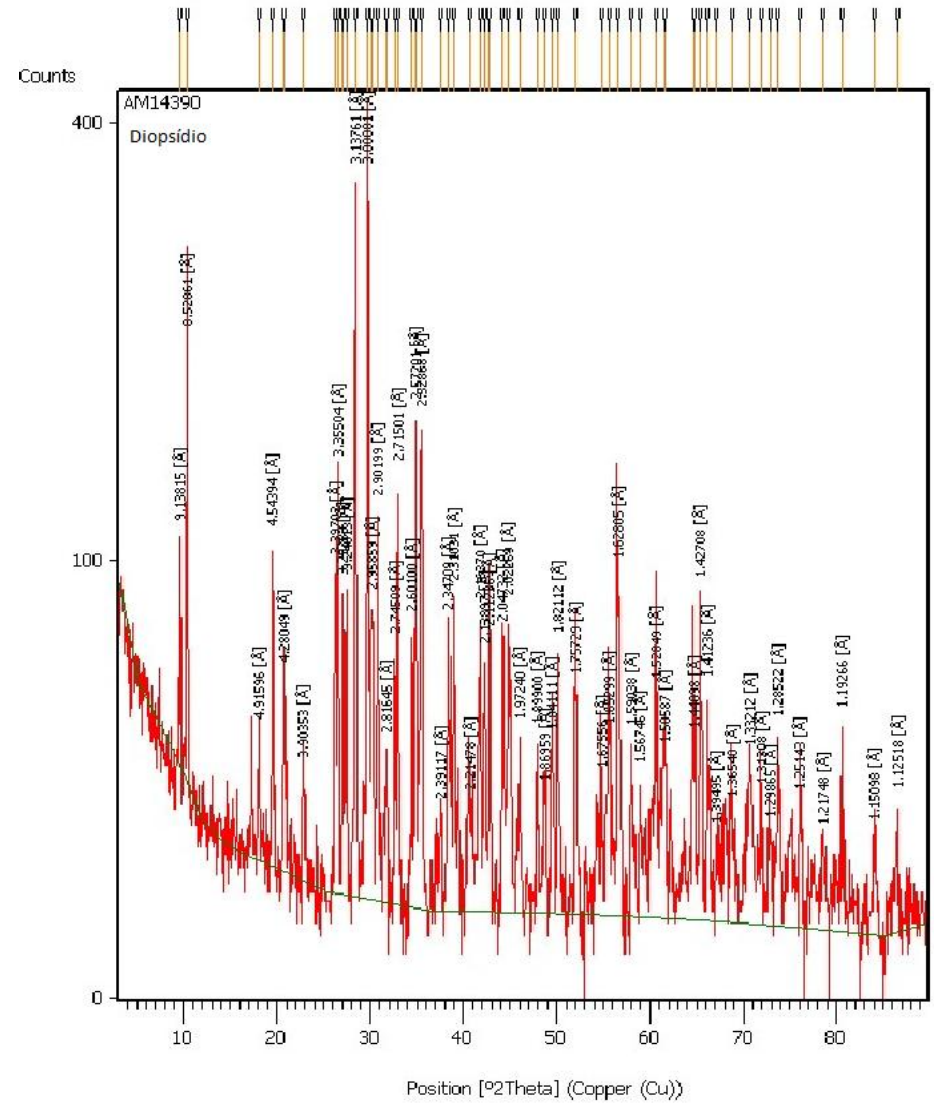
- (1) BOCKRIS, J.O.M., REDDY, A.K.N. *Modern Electrochemistry*. Plenum Press, 1973, New York, vol.2, p.750-838.
- (2) MARTINS S.C., SOARES, A.P.M., VIANA, P.R.M. *Flotação de Wollastonita - Uma revisão*. XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, Goiânia - GO, 2013.
- (3) MORAES, R., BROWN, M., FUCK, R.A., CAMARGO, M.A., LIMA, T.M. *Characterization and P-T Evolution of Melt-bearing Ultrahigh-temperature Granulites: an example from the Anápolis-Itaçu Complex of the Brasília Fold Belt, Brazil*. *Journal of Petrology* v.43, núm. 9, p1673-1705, 2002.
- (4) SAMPAIO, J.A., LUZ, A.B. *Separação Magnética e Eletrostática*. Rio de Janeiro: CETEM, 2004.
- (5) VIRTÁ L.R., GOSEN B.S.V. *Wollastonite - a Versatile Industrial Mineral*. *Industrial Minerals of the United States*. <<http://pubs.usgs.gov/fs/fs-0002-01/fs-0002-01textonly.pdf>>.
- (6) ZETA METER INC. *Zeta Potential: A complete course in 5 minutes*. Staunton: Zeta-Meter, Inc., 1997, 8p.

11. ANEXOS

ANEXO I - Difratoograma da wollastonita



ANEXO II - Difratoograma do diopsídio



ANEXO III - Resultados Potencial Zeta – wollastonita e diopsídio

Wollastonita - NaNO ₃ (2x10 ⁻³ M)			
pH	Potencial (mV)	d.p.	Condutância (µS/cm)
2,56	13,44	3,37	1345
3,48	4,68	0,30	352
4,53	-11,90	1,45	253
5,84	-30,90	2,27	238
7,78	-31,50	2,41	242
8,86	-32,90	2,17	247
9,89	-28,30	2,41	252
11,24	-29,70	0,83	581

Wollastonita - Acetato de Dodecilamina (1x10 ⁻⁴ M) e NaNO ₃ (2x10 ⁻³ M)			
pH	Potencial (mV)	d.p.	Condutância (µS/cm)
2,51	4,70	0,68	1607
3,41	-12,90	0,96	397
4,89	-29,80	2,53	247
6,70	-34,40	1,41	331
7,96	-27,10	4,81	282
9,38	-17,30	0,61	268
10,31	14,98	1,41	507
11,47	-8,17	1,12	858

Wollastonita - Acetato de Dodecilamina ($1 \times 10^{-5} \text{M}$) e NaNO_3 ($2 \times 10^{-3} \text{M}$)			
pH	Potencial (mV)	d.p.	Condutância ($\mu\text{S/cm}$)
2,61	6,16	0,26	1219
3,30	9,77	0,64	463
5,09	-20,10	2,05	241
5,99	-20,20	2,98	242
7,73	-28,10	3,81	238
8,38	-26,40	3,27	242
9,32	-31,20	4,06	249
9,18	-32,20	4,28	249
10,12	-27,00	3,08	266
11,33	-26,00	3,84	720

Wollastonita - Oleato de Sódio ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) e NaNO_3 ($2 \times 10^{-3} \text{M}$)			
pH	Potencial (mV)	d.p.	Condutância ($\mu\text{S/cm}$)
11,17	-46,5	6,69	552
9,33	-55,8	2,50	272
7,80	-53,4	5,59	270
6,33	-33,7	2,99	275
5,16	-61,7	3,37	277
4,10	-35,1	2,73	319
2,74	-21,68	2,07	1581

Diopsídio - NaNO_3 ($2 \times 10^{-3} \text{M}$)			
pH	Potencial (mV)	d.p.	Condutância ($\mu\text{S/cm}$)
11,45	-23,40	2,17	721
9,83	-24,80	2,97	239
9,21	-24,10	3,52	259
7,32	-21,20	2,61	246
6,09	-20,30	3,16	230
4,485	-14,4	3,531	251
2,56	15,62	3,05	1521

Diopsídio - Acetato de Dodecilamina ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) e NaNO_3 ($2 \times 10^{-3} \text{M}$)			
pH	Potencial (mV)	d.p.	Condutância ($\mu\text{S/cm}$)
12,01	-20,30	2,53	2620
9,96	6,91	0,86	309
8,85	-7,68	2,41	289
7,39	-21,30	3,16	272
5,21	-13,10	1,41	261
2,57	21,14	2,53	1507
1,99	16,46	2,87	6000

Diopsídio - Oleato de Sódio ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) e NaNO_3 ($2 \times 10^{-3} \text{M}$)			
pH	Potencial (mV)	d.p.	Condutância ($\mu\text{S/cm}$)
11,58	-24,00	3,468	1015
9,64	-24,60	3,00	215
8,56	-30,40	3,98	228
7,12	-25,40	3,41	235
5,36	-20,90	2,53	238
4,20	-21,2	3,328	262
2,27	10,08	1,51	4220

ANEXO IV - Resultados Microflotação – wollastonita e diopsídio

Wollastonita - Acetato de Dodecilamina ($1 \times 10^{-4} \text{M}$)	
pH	Flotabilidade (%)
11,72	50,0
10,69	74,1
10,02	73,0
8,30	74,8
7,39	59,0
6,13	85,2
6,05	77,5
6,03	97,7
5,25	96,9
5,00	96,0
4,22	27,8
2,27	5,5

Wollastonita - Acetato de Dodecilamina ($1 \times 10^{-5} \text{M}$)	
pH	Flotabilidade (%)
11,53	3,0
10,37	7,4
8,50	5,4
6,24	4,5
3,97	0,6
2,31	0,6

Wollastonita - Oleato de Sódio ($1 \times 10^{-4} \text{M}$)	
pH	Flotabilidade (%)
11,42	69,0
10,01	92,8
9,53	88,0
8,44	79,0
7,61	7,8
6,21	6,9
4,48	4,6
2,47	2,9

Diopsídio - Acetato de Dodecilamina ($1 \times 10^{-4} \text{M}$)	
pH	Flotabilidade (%)
11,61	85,8
10,15	94,9
8,90	96,5
7,23	97,0
5,81	80,5
4,95	76,5
4,04	55,1
2,32	20,6

Diopsídio - Acetato de Dodecilamina ($1 \times 10^{-5} \text{M}$)	
pH	Flotabilidade (%)
11,53	1,5
9,82	18,1
8,97	31,0
6,84	11,7
6,04	8,2
5,11	6,4
4,11	2,3
2,23	2,9

Diopsídio - Acetato de Dodecilamina ($5 \times 10^{-5} \text{M}$)	
pH	Flotabilidade (%)
11,63	83,2
10,23	94,7
9,00	92,0
6,92	92,5
5,99	78,6
5,04	77,5
4,39	69,5
2,56	33,0

Diopsídio - Oleato de Sódio ($1 \times 10^{-4} \text{M}$)	
pH	Flotabilidade (%)
11,63	63,0
10,36	82,4
8,87	94,7
7,05	65,2
5,70	17,4
5,27	18,4
4,10	21,2
2,21	33,5