

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Tese de Doutorado

**FLOTAÇÃO DE ESPODUMÊNIO, MICROCLINA, MUSCOVITA
E QUARTZO COM COLETORES ANIÔNICOS, CATIÔNICOS,
ANFOTÉRICOS E MISTURA DE COLETORES**

Autor: Paulo Roberto de Magalhães Viana
Orientador: Armando Corrêa de Araujo

Abril de 2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Paulo Roberto de Magalhães Viana

**FLOTAÇÃO DE ESPODUMÊNIO, MICROCLINA, QUARTZO E MUSCOVITA
COM COLETORES ANIÔNICOS, CATIÔNICOS, ANFOTÉRICOS E
MISTURA DE COLETORES**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Tecnologia Mineral
Orientador: Professor Armando Corrêa de Araujo

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2006

**Para Maria de Lourdes,
nossa filha Marina Paula,
nossos pais Geraldo e Carmen,
Messias e Vicentina.**

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho e em especial as seguintes pessoas e organizações:

Ao professor Armando Corrêa de Araujo pela amizade, orientação e apoio que se estendem muito além deste trabalho.

Ao professor Antônio Eduardo Clark Peres pela amizade, efetivo apoio e aconselhamento decisivo em vários momentos, antes e no decorrer dos estudos.

À professora Maria José Gazzi Salum pela constante ajuda e incentivo ao trabalho.

Aos professores George Eduardo Sales Valadão, Paulo Roberto Gomes Brandão e Roberto Galéry pelas discussões técnicas que ajudaram muito na realização dos testes.

Ao aluno Diego Arenare de Souza pela amizade, inestimável ajuda durante os testes e comprometimento com os objetivos do trabalho.

Às colegas Andréia Bicalho Henriques, Izabel de Sousa Batista Carvalho, Patrícia Mara Trigueiro Azevedo e Aline Pereira Leite que ajudaram em momentos decisivos.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro que viabilizou grande parte do trabalho.

À GEOSOL pelo suporte analítico.

SUMÁRIO

1. Capítulo 1: Introdução	1
2. Capítulo 2: Objetivos	3
3. Capítulo 3: Revisão Bibliográfica	4
3.1. Silicatos	4
3.1.1. Estrutura Cristalina dos Silicatos	4
3.1.2. Principais Silicatos em Pegmatitos	9
3.1.2. Estrutura e Carga Superficial dos Silicatos.....	16
3.2. Química dos Reagentes em Solução	24
3.2.1. Ácidos Carboxílicos	24
3.2.2. Aminas	27
3.3. Adsorção de Reagentes	31
3.3.1 Adsorção de Coletores Aniônicos em Silicatos	32
3.3.2. Adsorção de Aminas em Silicatos	44
3.3.3 Adsorção de Misturas de Coletores em Silicatos	60
3.4. Flotação de Espodumênio em Sistemas com Feldspato e Quartzo	69
4. Capítulo 4: Metodologia	73
4.1. Preparo de Soluções	73
4.2. Reagentes	73
4.3. Obtenção e Preparação dos Minerais	75
4.3 Testes de Flotabilidade em Tubo de Hallimond	76
4.4. Medidas de Potencial Zeta	78
5. Capítulo 5: Resultados e Discussão	81
5.1. Caracterização dos Minerais	81
5.2. Microflotação em Tubo de Hallimond.....	82

5.2.1. Testes com Coletor Catiônico - Acetato de Amina	82
5.2.1.1. Testes Iniciais com Acetato de Dodecilamina	82
5.2.1.2. Testes com Aminas de Diferentes Comprimentos de Cadeia	86
5.2.1.3. Testes com Acetato de Octilamina	95
5.2.2. Testes com Coletor Aniônico - Sulfonato de Sódio.....	96
5.2.2.1 Testes Iniciais com Dodecilsulfonato de Sódio	96
5.2.2.2 Testes com Espodumênio e Sulfonatos de Diferentes Tamanhos de Cadeia.....	98
5.2.2.3 Testes com Hexadecilsulfonato de Sódio	99
5.2.3. Testes com Coletor Aniônico - Oleato de Sódio	102
5.2.3.1 Determinação do tempo de condicionamento	102
5.2.3.2 Testes em Faixa Ampla de pH e Testes em Diferentes Concentrações - pH 7	103
5.2.3.3 Testes com Amilopectina	109
5.2.4. Testes com Coletor Anfotérico - Diaminadioleato	111
5.2.5. Testes com Misturas de Coletores	115
5.2.5.1. Mistura de Amina com Sulfonato	115
5.2.5.2. Mistura de Amina com Oleato	123
5.2.5.3. Mistura de Sulfonato com Oleato	125
5.3. Testes de Potencial Zeta	128
5.3.1. Potencial Zeta dos Minerais em Água	128
5.3.2. Potencial Zeta dos Minerais na Presença de Amina	131
5.3.2.1 Potencial Zeta dos Minerais na Presença de Dodecilamina	131

5.3.2.2 Potencial Zeta dos Minerais na Presença de Octilamina	137
5.4. Microflotação com Mistura de Minerais	140
6. Capítulo 6: Conclusões	142
7. Capítulo 7: Contribuições Originais ao Conhecimento	145
8. Capítulo 8: Relevância dos Resultados	146
9. Capítulo 9: Sugestões para Trabalhos Futuros	148
10. Referências Bibliográficas	150

ANEXOS

- I. Espectros de Difração de Raios-X
- II. Resultados de Área Superficial Específica - Picnometria a Gás
- III. Resultados de Granulometria e Cálculo de Áreas Superficiais Específicas
- IV. Resultados de Densidade dos Minerais - Picnometria a Gás
- V. Testes de Microflotação - Planilhas
- VI. Cálculo dos Tempos de Sedimentação Para os Testes de Potencial Zeta
- VII. Testes de Potencial Zeta - Planilhas

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Tetraedro de SiO_4 . Uma carga negativa para cada oxigênio	4
Figura 3.2. Número de coordenação, relação r_c/r_a e arranjo tridimensional dos íons	4
Figura 3.3 . Octaedro com 6 oxigênios, 3 em cada camada	5
Figura 3.4. Grupos isolados $[\text{SiO}_4]^{4-}$	6
Figura 3.5. Grupos isolados $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	6
Figura 3.6. Fórmula genérica $[\text{Si}_x\text{O}_{3x}]^{2x}$	6
Figura 3.7. Cadeia simples de inossilicato	6
Figura 3.8. Cadeia dupla de inossilicato	7
Figura 3.9. Estrutura planar de filossilicato	7
Figura 3.10. Estrutura tridimensional dos tectossilicatos	7
Figura 3.11 Números de coordenação para íons comuns nos silicatos	8
Figura 3.12. Balanceamento de cargas nos feldspatos	10
Figura 3.13 Arranjo espacial dos poliedros da petalita	10
Figura 3.14. Estrutura cristalina do quartzo. Cátions Si^{4+} na cor marrom	11

Figura 3.15. Estrutura das micas. (A) Cátions de potássio, cor violeta, unindo camadas t-o-t na moscovita; (B) cátion K^+ com coordenação 12 e íons OH^- , cor cinza claro; (C) cátions de lítio (Li^+), cor verde, e Al^{3+} , cor cinza, com coordenação octaédrica na lepidolita	11
Figura 3.16. Mecanismo de união das camadas t-o da caolinita	12
Figura 3.17. Cátions de lítio, cor verde, na estrutura do espodumênio	12
Figura 3.18. Estrutura em anéis do berilo. Os cátions Al^{3+} (cor cinza) com coordenação 6 e Be^{2+} (cor violeta) com coordenação 4 fazem a união dos anéis de tetraedros coordenados pelo Si^{4+}	13
Figura 3.19. Cátions Al^{3+} no anel de tetraedros	13
Figura 3.20. Estrutura da turmalina. Grupos boratos (BO_3) com coordenação 3 planar (3.20-A). Anel de ciclossilicato com 6 tetraedros (3.20-B). Átomos de hidrogênio (3.20-C). Estrutura completa (3.20-D)	14
Figura 3.21 Estrutura das granadas com Al^{3+} , cor cinza, com coordenação 6 e Fe^{2+} , cor azul, com coordenação 8	15
Figura 3.22. Estrutura do topázio com os íons F^- , cor verde, coordenados pelo alumínio, cor cinza	16
Figura 3.23. Reação reversível na interface quartzo-água	17
Figura 3.24. Correlação entre recuperação na flotação e distribuição de sítios para o rutilo	18
Figura 3.25. Distribuição de sítios. Aluminossilicato com relação $SiO_2/Al_2O_3 = 2$	19

Figura 3.26. Minerais e reagentes coletores mais comuns	24
Figura 3.27. Diagrama de distribuição de espécies para um ácido carboxílico	25
Figura 3.28. Diagrama de equilíbrio - LA	26
Figura 3.29. Mobilidade eletroforética x pH	26
Figura 3.30. Reações de formação de sais de ácido carboxílico ⁽¹⁷⁾	27
Figura 3.31. Características de solução de dodecilamina, $4 \times 10^{-5} \text{M}$ ⁽¹⁸⁾	27
Figura 3.32. Diagrama de equilíbrio-DAC	29
Figura 3.33. Mobilidade eletroforética x pH	29
Figura 3.34. (A) Solubilidade de surfatantes iônicos em função da temperatura	30
Figura 3.34. (B) Representação do estado de cristal hidratado	30
Figura 3.35 Correlação entre $[\text{RCOO}^-]$, $\text{pK Ca}(\text{RCOO})_2$ e comprimento da cadeia R	33
Figura 3.36. Flotação de quartzo e microclina em $\text{pH} > \text{pH}$ do PCZ e em $\text{pH} 2,0$ com diferentes concentrações de oleato	34
Figura 3.37. Recuperação de granada em função do pH	35
Figura 3.38. Curva de recuperação de zirconita em função do pH	35
Figura 3.39. Curvas de recuperação do distênio(A) e berilo(B) em função do pH	36
Figura 3.40. Flotação de Berilo com DSS(+) e SFS(o)	36

Figura 3.41. Flotação de hematita com DSS e CDA.....	36
Figura 3.42. Flotação de cromita ⁽³⁹⁾ e espodumênio com ácido oléico ⁽¹³⁾	37
Figura 3.43. Mecanismo de ionização de ácidos carboxílicos	38
Figura 3.44. Limites de flotação do quartzo com sulfonato e cátions metálicos	38
Figura 3.45. Mecanismo de adsorção proposto por Palmer et al. ⁽³⁹⁾ para o sistema rodonita x hidroxamato. O mesmo mecanismo é proposto para os sistemas crisocola x hidroxamato e cromita/piroluzita x oleato	39
Figura 3.46. Flotação da rodonita na presença de Mn ²⁺	39
Figura 3.47. Resposta da rodonita à flotação	39
Figura 3.48. Distribuição de espécies para uma solução 10 ⁻⁴ M de Mn ²⁺	40
Figura 3.49. Flotação de espodumênio após lixiviação em pH 12 e na presença de nitrato de alumínio ⁽¹³⁾	41
Figura 3.50. Flotação de quartzo com acetato de dodecilamina(ADA), 4x10 ⁻⁵ M	44
Figura 3.51 - Modelo de adsorção de Gaudin-Fuerstenau (Modelo da Hemimicela) ⁽⁵⁹⁾	46
Figura 3.52. Variação da concentração de alquilamina no PCZ em função do comprimento da cadeia hidrocarbônica ⁽⁵⁶⁾	47

- Figura 3.53. (A) Isoterma de adsorção X concentração reduzida,
 (o) propilamina- pH11, (♦) hexilamina - pH 6,7/8/10,
 (Δ) dodecilamina - pH 6,5/7, (▲) dodecilamina - pH 6/11.
 (B) Flotação com dodecilamina, (▲)pH 6, (●)pH 8, (■)pH 10 49
- Figura 3.54. (A) Isotermas de adsorção de cloretos de alquilamina de
 diferentes comprimentos de cadeia na biotita em pH 5,5 e
 25°C. Adsorção x log(concentração) (B) Modelo de isoterma
 de adsorção na teoria da condensação⁽⁶²⁾ 51
- Figura 3.55. Isoterma Frumkin (A)superfície homogênea (B)superfície heterogênea ... 53
- Figura 3.56. Flotação de quartzo e albita com dodecilamina, pH 6,0-7,0 55
- Figura 3.57. Potencial zeta em função da concentração e adsorção de amina⁽⁷¹⁾ 56
- Figura 3.58. (B) Espectro quartzo inicial, 1, e tratado em solução de HCl, 2.
 (A) Espectro do quartzo tratado com DA 2×10^{-4} M, linha sólida,
 e 5×10^{-4} M, linha pontilhada⁽²¹⁾ 57
- Figura 3.59. (A) XPS N(1s) do quartzo, (1) 2×10^{-4} M → concentração
 CHC » 2 picos 399,5 e 401,6 eV, DA, (2) 2×10^{-4} M →
 concentração CHC » 2 picos 399,8 e 402,0 eV, Acet. DA,
 (3) 4×10^{-5} M → concentração menor que a CHC »
 espectro com 1 pico em 400,1 eV, Acet. DA. (B) XPS N(1s)
 da albita condicionada com ACDA 4×10^{-5} M (B1) e DA 2×10^{-4} M (B2) 58
- Figura 3.60 - Adsorção de acordo com o modelo de precipitação 2D/3D⁽⁷¹⁾ 60
- Figura 3.61. (A) Ângulos de contato no quartzo com diferentes concentrações
 de dodecilamina e dodecilalcol. (B) Recuperação na flotação de
 córindon com dodecilsulfato de sódio em diferentes concentrações
 de decil álcool 61

Figura 3.62. Influência da mistura de surfatante aniônico e catiônico na tensão superficial da interface líquido/ar. (1)R ₁₀ SO ₃ Na, (2)R ₁₀ P _y Cl, (3) R ₁₀ SO ₃ Na + R ₁₀ P _y Cl: c = 1/100, c' = 100/1, e = 1/10, e' = 10/1, g = 1/1	62
Figura 3.63. Adsorção de sulfonato em alumina na presença de álcool	63
Figura 3.64. Potencial Zeta das partículas de alumina em função de diferentes proporções de TTAC e NP15 em pH 10	64
Figura 3.65. Relação entre recuperação e proporção diamina/sulfonato	65
Figura 3.66. Influência do comprimento da cadeia do álcool na resposta da flotação	66
Figura 3.67. (A) e (B) Modelo de Helbig ⁽¹⁸⁾ mostrando efeito sinérgico entre grupos polares; (C1) Modelo de Hanumantha ⁽²¹⁾ para adsorção de amina e álcool em silicato; (C2) Modelo de Hanumantha para adsorção de amina iônica e molecular em quartzo	67
Figura 3.68. Flotação de quartzo e albita na presença de soluções de oleato (1x10 ⁻⁴ M), diamina(1x10 ⁻⁵ M) e diamina dioleato(1x10 ⁻⁵ M) ⁽²¹⁾	68
Figura 3.69. Diagrama de distribuição de espécies para o coletor diamina dioleato em função do pH para concentração inicial de 1x10 ⁻⁵ M empregada nos testes de flotação ⁽²¹⁾	69
Figura 3.70. Fluxograma da usina de beneficiamento de espodumênio da empresa Sons of Gwalia localizada no sudoeste da Austrália	70
Figura 3.71. Fluxograma simplificado da usina da Tanco- Cabot Corporation no Canadá	70

Figura 4.1. Fluxograma da preparação de amostras para microflotação e potencial zeta	75
Figura 4.2. Tubo de Hallimond modificado.	76
Figura 5.1. Microflotação com acetato de dodecilamina, $1 \times 10^{-4} \text{M}$; faixa ampla de pH	82
Figura 5.2. Microflotação com acetato de dodecilamina, $1 \times 10^{-5} \text{M}$, em faixa ampla de pH	84
Figura 5.3. Tensão superficial crítica de molhamento	85
Figura 5.4. Flotabilidade do quartzo em pH 5 com alquilaminas primárias de diferentes comprimentos de cadeia	86
Figura 5.5. Flotabilidade da microclina em pH 5 com alquilaminas primárias de diferentes comprimentos de cadeia	87
Figura 5.6. Flotabilidade do espodumênio em pH 5 com alquilaminas primárias de diferentes comprimentos de cadeia ..	88
Figura 5.7. Flotabilidade da muscovita em pH 5 com alquilaminas primárias de diferentes comprimentos de cadeia	89
Figura 5.8. Microflotação em pH 5 variando-se a concentração de octilamina	90
Figura 5.9. Microflotação em pH 5 variando-se a concentração de dodecilamina	91
Figura 5.10. Microflotação em pH 5 variando-se a concentração de hexadecilamina ..	92
Figura 5.11. Concentração de início de formação de hemimicelas em função dos comprimentos de cadeia hidrocarbônica da amina	93

Figura 5.12. Inclinações das retas da figura 5.11 em função do tipo de mineral.	94
Figura 5.13. Microflotação com acetato de octilamina, $5 \times 10^{-3} \text{M}$, em faixa ampla de pH	95
Figura 5.14. Testes de microflotação com dodecilsulfonato de sódio, $1 \times 10^{-4} \text{M}$, em faixa ampla de pH	96
Figura 5.15. Testes de microflotação com dodecilsulfonato de sódio, $1 \times 10^{-3} \text{M}$, em faixa ácida de pH	97
Figura 5.16. Flotabilidade do espodumênio em pH 1,85 com sulfonato de sódio de diferentes comprimentos de cadeia	98
Figura 5.17. Testes de microflotação com hexadecilsulfonato de sódio, $5 \times 10^{-5} \text{M}$, em faixas neutra e ácida de pH	99
Figura 5.18. Flotabilidade do espodumênio em faixa ampla de pH com dodecilamina, dodecilsulfonato e hexadecilsulfonato	100
Figura 5.19. Influência do tempo de condicionamento na flotabilidade do espodumênio	102
Figura 5.20. Microflotação do espodumênio com oleato de sódio; faixa ampla de pH	103
Figura 5.21. Microflotação, quatro minerais, com oleato de sódio; faixa ampla de pH	105
Figura 5.22. Dissolução de micas em função do pH. $R = k_{\text{H}^+} (a_{\text{H}^+})^n$ onde k é uma constante, a_{H^+} é atividade do íon H^+ e n é um fator determinado experimentalmente	106

Figura 5.23. Condutância e potencial zeta da muscovita em função do tempo	107
Figura 5.24. Microflotação em pH 7 variando-se a concentração de oleato de sódio	108
Figura 5.25. Microflotação em pH 7 variando-se a concentração de amilopectina	109
Figura 5.26. Microflotação em pH 3 variando-se a concentração de amilopectina	110
Figura 5.27. Microflotação com diaminadioleato, $1 \times 10^{-4} \text{M}$, em faixa ampla de pH	111
Figura 5.28. Microflotação com diaminadioleato, $1 \times 10^{-5} \text{M}$, em faixa ampla de pH	112
Figura 5.29. Microflotação com diaminadioleato, $2,5 \times 10^{-6} \text{M}$, em faixa ampla de pH	113
Figura 5.30. Microflotação em pH 3,5 variando-se a concentração de diaminadioleato	114
Figura 5.31. Testes de microflotação com misturas de reagentes. Concentração de dodecilamina fixa em $2,5 \times 10^{-5} \text{M}$ e variando-se a concentração de dodecilsulfonato	115
Figura 5.32. Mistura de reagentes. Fração de dodecilsulfonato em relação a concentração dos dois reagentes	116
Figura 5.33. Concentrações de dodecilamina fixas em $2,5 \times 10^{-5} \text{M}$ e $3,5 \times 10^{-5} \text{M}$ variando-se a concentração de dodecilsulfonato	117
Figura 5.34. Concentrações de dodecilamina fixas em $2,5 \times 10^{-5} \text{M}$ e $3,5 \times 10^{-5} \text{M}$ e variação da fração de dodecilsulfonato na concentração dos dois reagentes	118
Figura 5.35. Flotabilidade em função de diferentes comprimentos de cadeia de sulfonato para mistura 1/1 de dodecilamina/sulfonato	119

Figura 5.36. Microflotação com mistura de dodecilamina com octilsulfonato. Resultados dos testes de mistura são mostrados com as formas cheias	120
Figura 5.37. Microflotação com mistura de dodecilamina com dodecilsulfonato. Resultados dos testes de mistura são mostrados com as formas cheias	121
Figura 5.38. Microflotação com mistura de dodecilamina com hexadecilsulfonato. Resultados dos testes de mistura são mostrados com as formas cheias	122
Figura 5.39. Microflotação com misturas de reagentes. Concentração de dodecilamina fixa em $3,5 \times 10^{-5}$ M e variando-se a concentração de oleato	123
Figura 5.40. Concentração de dodecilamina fixa em $3,5 \times 10^{-5}$ M e variação da fração molar de oleato na concentração total dos dois reagentes	124
Figura 5.41. Concentrações de dodecilsulfonato fixas em 1×10^{-5} M e 5×10^{-5} M e variando-se a concentração de oleato	125
Figura 5.42. Concentrações de dodecilsulfonato fixas em 1×10^{-5} M e 5×10^{-5} M e variação da fração de oleato na concentração total dos dois reagentes ..	126
Figura 5.43. Comparação da flotabilidade com dodecilsulfonato na presença e ausência de oleato	127
Figura 5.44. Variação do potencial zeta em faixa ampla de pH	128
Figura 5.45. Flotabilidade e potencial zeta dos minerais em faixa ampla de pH	130

Figura 5.46. Variação do potencial zeta dos minerais investigados, faixa ampla de pH, em solução 1×10^{-4} M de dodecilamina	131
Figura 5.47. Relação entre flotabilidade e potencial zeta dos minerais estudados, faixa ampla de pH, em solução 1×10^{-4} M de dodecilamina	132
Figura 5.48. Potencial zeta dos minerais estudados em função da concentração de dodecilamina em pH 5	133
Figura 5.49. Relação entre flotabilidade e potencial zeta dos minerais estudados variando-se a concentração de dodecilamina em pH 5	134
Figura 5.50. Variação do potencial zeta dos minerais investigados, faixa ampla de pH, em solução 1×10^{-5} M de dodecilamina	135
Figura 5.51. Relação entre flotabilidade e potencial zeta dos minerais estudados, faixa ampla de pH, em solução 1×10^{-5} M de dodecilamina	136
Figura 5.52. Variação do potencial zeta dos minerais investigados, faixa ampla de pH, em solução 5×10^{-3} M de octilamina	137
Figura 5.53. Relação entre flotabilidade e potencial zeta dos minerais estudados, faixa ampla de pH, em solução 5×10^{-3} M de octilamina	138
Figura 5.54. Relação entre flotabilidade e potencial zeta dos minerais estudados variando-se a concentração de octilamina em pH 5	139
Figura 5.55. Microflotação da mistura dos minerais. A=sulfonato e B=Dodecilamina. A parte superior das figuras corresponde ao “concentrado” e a parte inferior ao “rejeito” (amarelo=espodumênio; azul=quartzo; verde=microclina e rosa=muscovita)	140
Figura 5.56. Microflotação do xisto com dodecilamina em pH 5,0	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Ponto de carga zero(PCZ) de alguns silicatos	23
Tabela 3.2. Divisão de modelos de adsorção de reagentes para óxidos e silicatos.....	31
Tabela 3.3. Principal mecanismo de adsorção para 29 minerais e coletores aniônicos	43
Tabela 3.4 - Concentrações críticas para soluções aquosas de DA em pH 6,5 ⁽²¹⁾	48
Tabela 3.5. Valores usuais para o parâmetro de interação $\beta^{(83)(84)(90)}$	64
Tabela 3.6. Especificações químicas e físicas de concentrados da Sons of Gwalia. Os valores dos itens mostrados estão em porcentagem	70
Tabela 3.7. Especificação de um concentrado da usina da TANCO	71
Tabela 4.1. Principais características dos reagentes que serão usados nos testes	74
Tabela 4.2. Áreas superficiais específicas e peso dos minerais	79
Tabela 5.1. Fluorescência de raios x	81
Tabela 5.2. Tensão superficial crítica de molhamento dos minerais investigados.....	86
Tabela 5.3. pH do PIE dos minerais investigados	129
Tabela 5.4. Valores de PIE medidos com diferentes equipamentos	129

RESUMO

O consumo mundial de lítio ainda é condicionado primariamente pelas indústrias de produção de alumínio primário, vidro, cerâmica e lubrificantes destacando-se porém o crescente e estratégico uso do lítio em componentes de baterias, reatores nucleares, peças para a indústria aeronáutica e indústria farmacêutica. A produção mundial de carbonato e hidróxido de lítio, base da indústria química de derivados de lítio, é feita exclusivamente por produtores cuja produção é obtida a partir de salinas, exceção feita ao Brasil e China que ainda produzem carbonato e hidróxido de lítio a partir de minerais de pegmatitos. A produção brasileira está praticamente restrita aos pegmatitos do norte de Minas Gerais, tendo o espodumênio como principal mineral-minério, e é modesta em relação à produção mundial. A flotação não é empregada no Brasil devido, entre outros fatores, às dificuldades inerentes à seletividade da separação do espodumênio dos outros silicatos que ocorrem nos corpos pegmatíticos. O processo de flotação é uma alternativa para agregar valor ao processo uma vez que a fração fina, em geral menor que 1 mm, originada do beneficiamento convencional, é atualmente descartada como rejeito. Entre os principais minerais associados ao espodumênio, em pegmatitos brasileiros, estão a microclina, o quartzo e a muscovita. O presente trabalho estudou a adsorção individual e coadsorção de coletores aniônicos, catiônicos, anfotéricos e amido de milho na superfície dos minerais espodumênio, microclina e quartzo, através de testes de microflotação e medidas de potencial zeta. Os resultados obtidos mostraram a possibilidade de separação seletiva do espodumênio, por flotação reversa, em pH 5,0, usando-se acetato de aminas primárias e flotação direta com o uso de sulfonatos em pH 1,85. Os mecanismos envolvidos na adsorção das aminas e sulfonatos nos minerais testados foram condicionados por forças de natureza essencialmente eletrostáticas. No caso da muscovita, estima-se que a capacidade de troca iônica deste mineral, através da dissolução de íons K^+ do seu plano basal, foi um mecanismo colaborador para a adsorção dos reagentes catiônicos. O principal resultado da mistura de coletores foi a adsorção conjunta de amina e sulfonato que maximizou a flotabilidade da microclina e muscovita. Os testes com oleato de sódio e amido de milho simplesmente confirmaram a prática industrial corrente de uso destes reagentes. Testes com uma mistura dos quatro minerais investigados confirmaram novamente a possibilidade de separação do espodumênio.

ABSTRACT

The worldwide lithium consumption is chiefly associated with the industries such as primary aluminum, glass, ceramics and lubricants being distinguished however the increasing and strategic use of lithium in components of batteries, nuclear reactors, parts for the aeronautical industry and the manufacturing of pharmaceuticals. Production of lithium carbonate and lithium hydroxide, base of the chemical industry of lithium derivatives, is made exclusively by producers whose production comes from salt mines, exception to Brazil and China where lithium carbonate and lithium hydroxide are still produced from pegmatite minerals. The Brazilian production is practically restricted to the pegmatites of the north of Minas Gerais state and has the spodumene as the main mineral being mined. The production is also modest in relation to the world lithium industry. Flotation is not used in Brazil due mainly to the inherent difficulties associated to process selectivity during the separation of the spodumene from other silicates that occur in the pegmatites bodies. The flotation process is an alternative to add value to the current operation for the reason that the fines fraction, around minus 1 mm, originated from the gravitic beneficiation method being used, is currently discarded as tailings. The present work aimed at the investigation of the individual adsorption and coadsorption of anionic, cationic and amphoteric collectors as well as corn starch onto the surface of spodumene, microcline, muscovite and quartz. The investigation was performed with microflotation tests and zeta potential measurements. The results showed a concrete possibility of selective separation, through reverse flotation at pH 5.0, using primary amine acetate and direct flotation with sulfonates at pH 1.85. The adsorption mechanisms for both amines and sulfonates was controlled by forces of electrostatic type. With regard to muscovite, it is estimated that cation exchange capacity, due the K^+ ion dissolution from its basal plane, was a collaborative mechanism for the cationic reagents adsorption. The main result from the collectors mixture was the amine and sulfonate coadsorption that maximized the floatability of microcline and muscovite. The tests performed with sodium oleate and corn starch have just confirmed the industrial practices of using these reagents for spodumene flotation. Two tests were carried out with a mixture of the four investigated minerals, and the results demonstrated again the possibility of selective separation of the spodumene.

1. Capítulo 1: Introdução

O consumo mundial de lítio ainda é condicionado primariamente pelas indústrias de produção de alumínio primário, vidro, cerâmica e lubrificante, destacando-se, todavia, o crescente e estratégico uso do lítio em componentes de baterias, reatores nucleares e peças para a indústria aeronáutica e indústria farmacêutica. O maior produtor mundial é o Chile com base no lítio existente nas salinas de Atacama tendo um baixo custo de produção se comparado ao custo dos concentrados produzidos a partir de minerais de pegmatitos. Este fato limitou a produção de carbonato e hidróxido de lítio, base da indústria química de derivados de lítio, aos produtores cuja produção é feita a partir de salinas. A produção mundial de concentrado de minerais de lítio é estimada em cerca de 190 a 230 mil toneladas por ano, destacando-se como principais produtores a Austrália, Canadá, Brasil, China, Portugal e Zimbábue.

No Brasil a produção está praticamente restrita aos pegmatitos da região norte de Minas Gerais, sendo a produção brasileira modesta em relação à produção mundial considerando-se o potencial da região. Entre os problemas enfrentados na produção, restrições de natureza essencialmente tecnológicas dos métodos de concentração ainda persistem. O mineral mais comum portador de lítio, lavrado nos pegmatitos brasileiros, é o silicato espodumênio. A separação deste mineral do quartzo, feldspatos e micas, silicatos mais comumente associados ao espodumênio, é geralmente realizada através de cata manual ou separação gravítica em meio denso. Flotação e separação magnética, métodos empregados nas maiores operações do mundo, não são empregados no Brasil devido, entre outros fatores, às dificuldades inerentes à seletividade da separação do espodumênio dos outros silicatos que ocorrem nos corpos pegmatíticos. O processo de flotação é uma alternativa para agregar valor ao processo uma vez que a fração fina, em geral menor que 1 mm, originada do beneficiamento na maioria das operações, seja industrial ou decorrente do garimpo de gemas, é descartada como rejeito. O aproveitamento desta fração pode levar ao aumento da competitividade na mineração dos pegmatitos brasileiros tanto pelo aumento da recuperação dos minerais portadores de lítio quanto pelo aproveitamento de outros minerais industriais comuns nos pegmatitos como feldspatos, quartzo e micas. Adicionalmente a estes ganhos potenciais, os impactos ambientais poderiam ser minimizados através do aproveitamento dos rejeitos das lavras dos pegmatitos.

A compreensão dos mecanismos de adsorção de coletores e depressores para os minerais espodumênio, microclina e quartzo pode ser muito importante, não só para a viabilização ou otimização da flotação do espodumênio no Brasil, mas também para a elucidação de eventuais problemas industriais associados ao beneficiamento de feldspatos e quartzo em outros sistemas de flotação. Portanto, o presente trabalho estudou a adsorção individual e coadsorção de coletores aniônicos, catiônicos, anfotéricos e amido de milho na superfície dos minerais espodumênio, microclina, muscovita e quartzo, através de testes de microflotação e medidas de potencial zeta.

2. Capítulo 2: Objetivos

O estudo da adsorção de aminas, ácidos carboxílicos e outros coletores em silicatos vem sendo realizado predominantemente com auxílio de métodos como microflotação, medidas de potencial zeta, medidas de ângulos de contato e espectroscopia na região do infravermelho. Mecanismos genéricos de adsorção foram estabelecidos para alguns silicatos. Através de um desses estudos ficou estabelecida a possibilidade de separação de albita/microclina de quartzo em pH 2,0. O espodumênio foi objeto de um estudo que, no entanto, limitou-se à investigação por espectroscopia infravermelha de transmissão no sistema oleato/espodumênio próximo a pH 8,0. Mistura de coletores e o uso de coletores anfotéricos também não foram investigados em profundidade para o espodumênio. Considerando-se a quase inexistência de estudos fundamentais com o espodumênio e que entre os principais minerais associados ao espodumênio em pegmatitos brasileiros estão a microclina, a muscovita e o quartzo, os principais objetivos da presente investigação foram os seguintes:

- ◆ Estudar a adsorção individual e coadsorção de aminas, sulfonatos, oleato e coletor anfotérico diaminadioleato na superfície dos silicatos espodumênio, microclina e quartzo em faixa ampla de pH (1,5 a 12,0);
- ◆ Estudar a adsorção individual e coadsorção de aminas e sulfonatos com diferentes comprimentos de cadeia hidrocarbônica, oleato e coletor anfotérico diaminadioleato na superfície dos silicatos espodumênio e quartzo em faixa de pH ácida;
- ◆ Estudar a adsorção individual de oleato e amido de milho, como depressor, na superfície dos silicatos espodumênio, microclina, quartzo e muscovita em pH próximo a 8,0.

As técnicas que foram usadas na investigação são a microflotação e medidas de potencial zeta.

3. Capítulo 3: Revisão Bibliográfica

3.1. Silicatos

Oito elementos químicos respondem por 98% da crosta terrestre: oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, cálcio, sódio e potássio. Desses 8 elementos somente o oxigênio e silício são responsáveis por cerca de 70% da crosta. Esse fato explica por que os minerais que contêm silício e oxigênio, denominados silicatos, são os minerais mais abundantes na crosta terrestre. A estrutura cristalina dos silicatos, e a sua influência nas propriedades de superfície destes minerais, será brevemente revista neste capítulo. Uma descrição detalhada da estrutura dos silicatos é apresentada por Klein⁽¹⁾.

3.1.1. Estrutura cristalina dos silicatos

Os silicatos são formados por grupos aniônicos $[\text{SiO}_4]^{4-}$ que se constituem na unidade básica de todos os arranjos de suas estruturas. O silício ocupa o espaço central de um tetraedro formado pelos átomos de oxigênio, o que é possibilitado pela relação r entre os raios do cátion, r_c , e do ânion, r_a . Sendo $r_c = 0,42\text{Å}$ para Si^{4+} e $r_a = 1,40\text{Å}$ para O^{2-} . Esta relação $r = 0,30$ está dentro da faixa de 0,414 a 0,255 dentro da qual r leva a um número de coordenação 4 correspondente à estrutura tridimensional do tetraedro onde os íons estão o mais próximo possível como é mostrado nas figuras 3.1 e 3.2

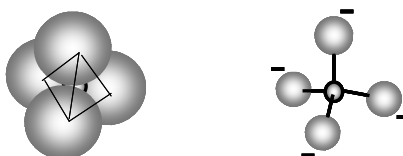


Figura 3.1. Tetraedro de SiO_4 . Uma carga negativa para cada oxigênio.

Número de Coordenação NC	Relação dos raios mínima	Arranjo	Forma
NC = 4	0,225	Tetraédrico	
NC = 6	0,414	Octaédrico	
NC = 8	0,732	Cúbico	

Figura 3.2. Número de coordenação, relação r_c/r_a e arranjo tridimensional dos íons.

Da mesma maneira que a relação entre os raios iônicos condiciona a estrutura dos grupos aniônicos fazendo com que a estabilidade geométrica resulte no melhor empacotamento dos íons (íons os mais próximos possíveis), o equilíbrio das cargas iônicas também é um fator determinante significando que as cargas positivas e negativas devem estar balanceadas. Assim os fatores condicionadores dos diferentes arranjos possíveis de estruturas dos silicatos demandam sempre a estabilidade geométrica e eletrostática. Quando na estrutura cristalina os oxigênios formadores dos silicatos estão dispostos em camadas têm-se dois tipos de espaços intersticiais possíveis: um é aquele ocupado pelo cátion Si^{4+} que gera os tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e outro espaço intersticial maior é formado pelo espaço entre seis oxigênios adjacentes, três em cada camada gerando um octaedro como é mostrado na figura 3.3. Um cátion ocupando essa posição estará em contato com 6 oxigênios tendo, portanto um número de coordenação 6 que corresponde à relação r_c/r_a na faixa de 0,414 a 0,732.

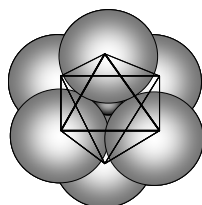


Figura 3.3. Octaedro com 6 oxigênios, 3 em cada camada.

Os diferentes grupos de silicatos podem existir como tetraedros isolados, podem estar unidos por cátions ou unidos em estruturas mais complexas sob a forma de polímeros através do compartilhamento dos oxigênios localizados nos vértices dos tetraedros. Linus Pauling estabeleceu em seus estudos sobre a coordenação de poliedros, que o compartilhamento de arestas e faces diminuiria a distância entre os cátions coordenadores dos poliedros aumentando as forças repulsivas entre os cátions e diminuindo a estabilidade da estrutura cristalina. Em um cristal contendo diferentes tipos de cátions, aqueles cátions com maior carga e menor número de coordenação tendem a não compartilhar arestas e faces e ficar o mais afastado possível uns dos outros. Em virtude dessa situação não se encontra na natureza, entre centenas de silicatos existentes, um único exemplo de silicato em que exista o compartilhamento de aresta ou face do tetraedro SiO_4 . A classificação dos silicatos em grupos distintos é tradicionalmente feita em função das diversas possibilidades de compartilhamento dos íons de oxigênio e os diferentes arranjos de estruturas resultantes desse compartilhamento.

Nesosilicatos ou Ortossilicatos: tetraedros individuais ligados por cátions não compartilhando oxigênio como a forsterita - Mg_2SiO_4 . Os grupos isolados $[SiO_4]^{4-}$ são mostrados na figura 3.4.

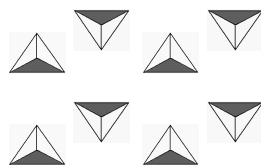


Figura 3.4. Grupos isolados $[SiO_4]^{4-}$.

Sorosilicatos: dois tetraedros compartilhando um oxigênio levando a formação do grupo Si_2O_7 como a hemimorfita - $Zn_4Si_2O_7(OH).H_2O$. Os grupos isolados $[Si_2O_7]^{6-}$ estão ilustrados na figura 3.5.



Figura 3.5. Grupos isolados $[Si_2O_7]^{6-}$.

Ciclossilicatos: mais de dois tetraedros ligados compartilhando um oxigênio e gerando uma estrutura em anel, figura 3.6, como o berilo - $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, fórmula genérica $[Si_xO_{3x}]^{2x}$.

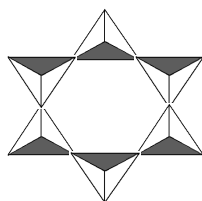


Figura 3.6. Fórmula genérica $[Si_xO_{3x}]^{2x}$.

Inossilicatos: tetraedros ligados compartilhando dois ou três oxigênios e formando cadeias “infinitas”. As cadeias são ligadas umas às outras por cátions. Os inossilicatos são classificados em inossilicatos de cadeias simples ou duplas.

Cadeias simples: cada tetraedro compartilha dois oxigênios formando uma cadeia, figura 3.7, como a enstatita - $MgSiO_3$. A unidade básica é $[SiO_3]^{2-}$ e as cadeias são ligadas umas as outras por cátions. Devido à essa cadeia, os inossilicatos tendem a formar cristais de forma alongada como no caso do espodumênio.

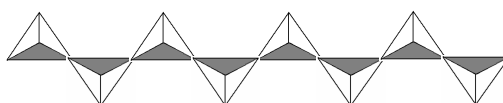


Figura 3.7. Cadeia simples de inossilicato.

Cadeias duplas: cada tetraedro compartilha dois ou três oxigênios, figura 3.8, como a antofilita - $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$. A composição unitária é $[Si_4O_{11}]^{6-}$ e as cadeias são interligadas por cátions.

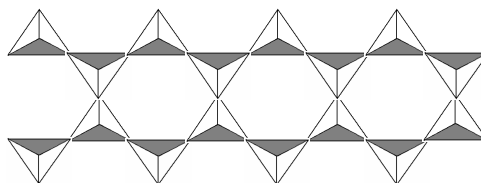


Figura 3.8. Cadeia dupla de inossilicato.

Filossilicatos: tetraedros compartilham três oxigênios entre os tetraedros vizinhos formando estruturas planares “infinitas”, figura 3.9, como as micas e argilo minerais. O argilo mineral caulinita – $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ é um exemplo de filossilicato. A composição unitária é $[Si_2O_5]^{2-}$. Na maioria dos filossilicatos a formação e união de camadas são viabilizadas por cátions e grupos OH.

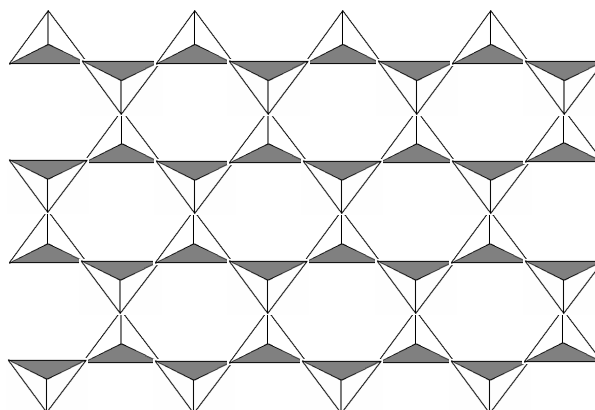


Figura 3.9. Estrutura planar de filossilicato.

Tectossilicatos: cada tetraedro compartilha os quatro oxigênios gerando estruturas tridimensionais de composição unitária $[SiO_2]^0$, figura 3.10, como no quartzo e feldspatos. Um exemplo de tectossilicato é a albita – $NaAlSi_3O_8$.

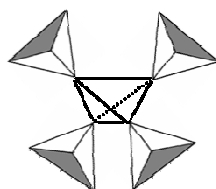


Figura 3.10. Estrutura tridimensional dos tectossilicatos.

Alguns cátions participam ativamente na composição da estrutura cristalina dos silicatos tanto substituindo o silício quanto agindo como elementos 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 em abundância na natureza e poder coordenar tanto 4 quanto 6 oxigênios. Isso é possível uma vez que a relação entre raios do Al^{3+} e O^{2-} de valor igual a 0,364 estar próxima de 0,414 valor mínimo para o número de coordenação seis.

Os íons Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ti^{4+} e Li^{+} têm coordenação 6 com o oxigênio e formam soluções sólidas equilibrando as cargas elétricas, quando necessário, através de substituições conjugadas. O mesmo mecanismo de substituição conjugada ocorre com os cátions Na^{+} e Ca^{2+} que têm maior raio iônico e número de coordenação 8 com o oxigênio. Os cátions K^{+} , Ba^{2+} , e Rb^{+} , com coordenação 8 ou 12, são também íons freqüentemente encontrados nos silicatos. A figura 3.11 mostra o número de coordenação dos cátions mais comumente encontrados nos silicatos.

Número de Coordenação	Cátion	Raio Iônico (Angstrom)	Relação de Raios r_c/r_a
4	Be^{2+}	0,35	0,250
4	Si^{4+}	0,42	0,300
4	Al^{3+}	0,51	0,364
6	Al^{3+}	0,51	0,364
6	Fe^{3+}	0,64	0,457
6	Mg^{2+}	0,66	0,471
6	Li^{+}	0,68	0,486
6	Ti^{4+}	0,68	0,486
6	Fe^{2+}	0,74	0,529
6	Mn^{2+}	0,80	0,571
8	Na^{+}	0,97	0,693
8	Ca^{2+}	0,99	0,707
8 – 12	K^{+}	1,33	0,950
8 – 12	Ba^{2+}	1,34	0,957
8 – 12	Rb^{+}	1,47	1,050

Figura 3.11 Números de coordenação para íons comuns nos silicatos.

3.1.2. Principais Silicatos em Pegmatitos

Pegmatitos são rochas de origem ígnea com granulação grossa ou mesmo gigantesca tendo como minerais comuns os feldspatos, quartzo e micas. Os pegmatitos ocorrem sob a forma de diques, veios ou lentes presentes em rochas ígneas intrusivas ou rochas metamórficas podendo alcançar desde alguns metros de extensão até mesmo quilômetros, com potência variando de menos de um metro a centenas de metros. Associa-se a formação da maioria dos pegmatitos ao resfriamento lento e tardio de fluidos aquosos de alta densidade que se separam de magma granítico, na sua fase final de cristalização ⁽²⁾. Esse processo permite o crescimento de cristais de diversos minerais portadores de elementos como o Li, Cs, Rb, Be, Nb, Ta e B, que estão presentes nesse fluido do magma, e que devido às suas combinações específicas de raios e cargas iônicas não se adequam aos minerais comuns formadores de rochas, “rock forming minerals”, sendo então esses minerais ocasionalmente chamados de pegmatofílicos.

Alguns desses minerais, portadores de elementos raros na natureza, fazem com que os pegmatitos sejam objeto de elevado interesse comercial no mercado de gemas e em indústrias estratégicas como a aeronáutica, eletrônica e nuclear. Os minerais que se destacam nos pegmatitos são:

Tectossilicatos

Feldspatos: ocorrem comumente nos pegmatitos incluindo os K-feldspatos e plagioclásios e os membros das suas respectivas séries entre o ortoclásio(KAlSi_3O_8) e albita($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e entre albita e anortita($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). O ortoclásio corresponde a um polimorfismo entre a sanidina e microclina.

Como pode ser visto na figura 3.12, os feldspatos são compostos por tetraedros coordenados por Si e Al e interligados pelos oxigênios dos vértices. Nos tetraedros com Si a carga do cátion é dividida por 4 átomos de oxigênio o que leva a força eletrostática de cada ligação ser igual a 1. Nos tetraedros com Al a força da ligação eletrostática é $\frac{3}{4}$. Assim o oxigênio, compartilhado pelos dois tetraedros de Si e Al, tem uma valência eletrostática insatisfeita de $-\frac{1}{4}$ ($-2 + 1 \frac{3}{4}$). Este $\frac{1}{4}$ de unidade de carga pode ser balanceado por cátions monovalentes como K^+ ou Na^+ ou bivalentes como o Ca^{2+} com número de coordenação 8. Ao contrário, cátions como o Mg^{2+} ou Fe^{2+} , com coordenação 6, teriam contribuição de carga de $\frac{1}{3}$ sem possibilidade de balanceamento. Devido a esse fato os feldspatos formam compostos com Ca, Na e K e não contêm Mg ou Fe.

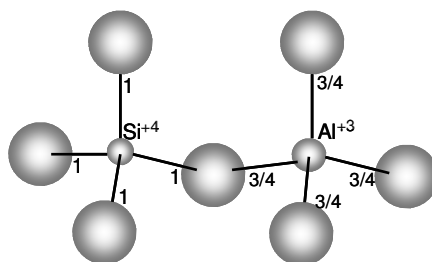


Figura 3.12. Balanceamento de cargas nos feldspatos.

Feldspatóides: os feldspatóides também são tectossilicatos com composição química parecida com a dos feldspatos tendo como principal diferença o menor teor de sílica. Entre os feldspatóides encontra-se um mineral de grande interesse comercial que ocorre com frequência em pegmatitos, a petalita – $\text{Li}(\text{AlSi}_4\text{O}_{10})$, devido à presença do elemento lítio. Na estrutura da petalita os cátions Li^+ e Al^{3+} ocupam sítios octaédricos como pode ser visto na figura 3.13.

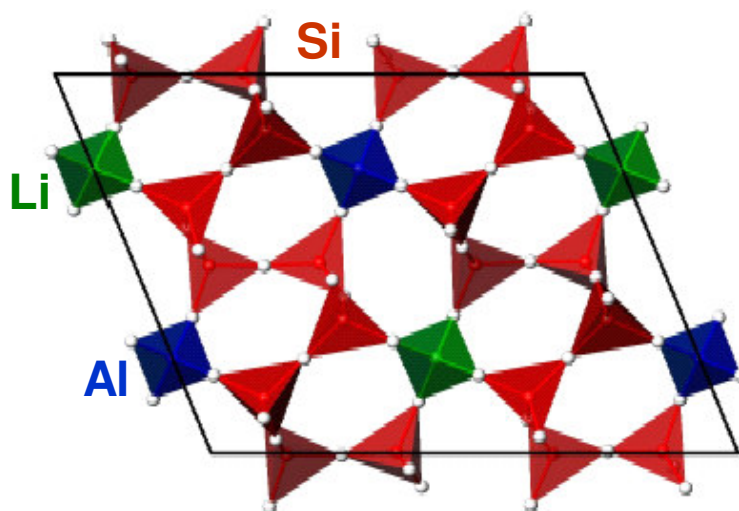


Figura 3.13 Arranjo espacial dos poliedros da petalita.

Quartzo: o quartzo nos pegmatitos é um mineral indicador da própria ocorrência dos pegmatitos. Devido ao fato de sua cristalização ocorrer em temperaturas mais baixas, durante a fase final de resfriamento do magma, e este resfriamento ocorrer no sentido dos contatos com as rochas encaixantes para o centro, uma grande quantidade de quartzo é formada na região central do veio. Este quartzo, após o processo de intemperização, gera um lineamento de cascalho que indica na superfície do terreno a ocorrência do pegmatito. Sendo um tectossilicato os quatro oxigênios do tetraedro são compartilhados como é mostrado na figura 3.14.

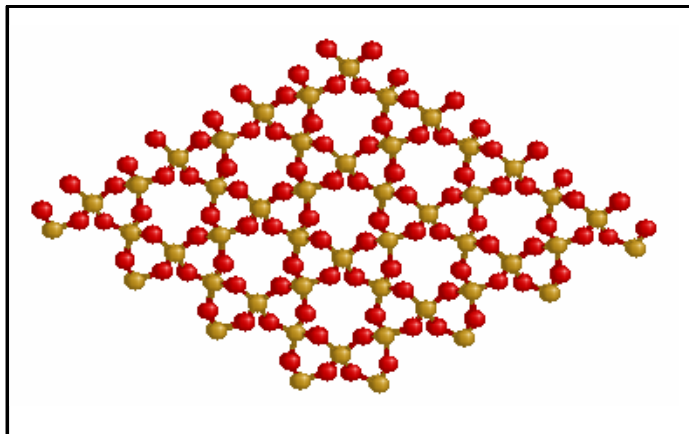


Figura 3.14. Estrutura cristalina do quartzo. Cátions Si^{4+} na cor marrom.

Filossilicatos

Micas: o grupo das micas é representado nos pegmatitos principalmente pela muscovita – $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, biotita – $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ e lepidolita – $\text{K}(\text{Li}, \text{Al})_{2-3}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, todas com estrutura t-o-t(tetraedro-octaedro-tetraedro) e camadas mantidas unidas por cátions monovalentes como o potássio – K com coordenação 12, como pode ser visto na figura 3.15.

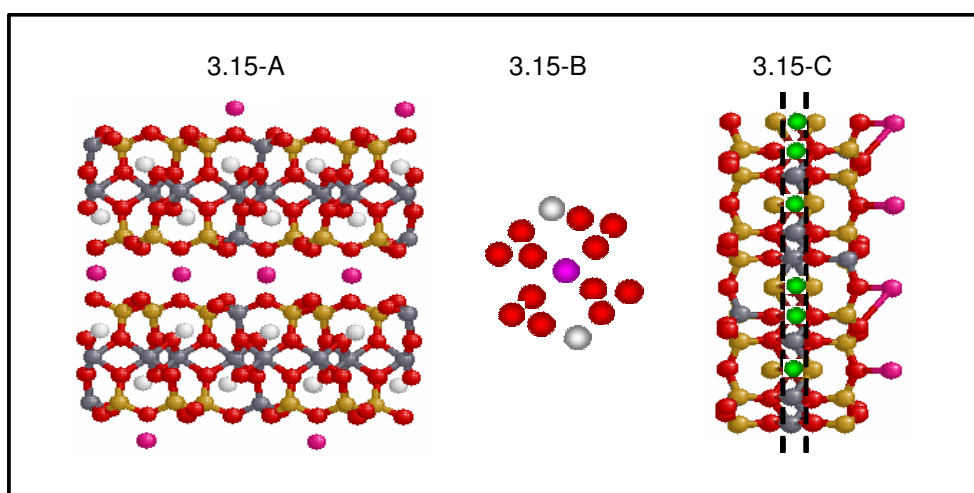


Figura 3.15. Estrutura das micas. (A) Cátions de potássio, cor violeta, unindo camadas t-o-t na muscovita; (B) cátion K^+ com coordenação 12 e íons OH^- , cor cinza claro; (C) cátions de lítio (Li^+), cor verde, e Al^{3+} , cor cinza, com coordenação octaédrica na lepidolita.

Argilo Minerais: a caulinita – $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, produto da alteração por intemperismo de aluminossilicatos, principalmente feldspatos, é comum em vários pegmatitos. A estrutura da caulinita é do tipo t-o (tetraedro–octaedro) e resulta em camadas eletricamente neutras. Assim, a união entre as camadas é feita via ligações de hidrogênio ($\text{HO}\cdots\text{H}$) entre os grupos OH da camada de alumínio e o O da camada de silício como é mostrado na figura 3.16. Os cátions de alumínio são mostrados em cor cinza, com coordenação octaédrica, e íons hidroxila em cor cinza claro.

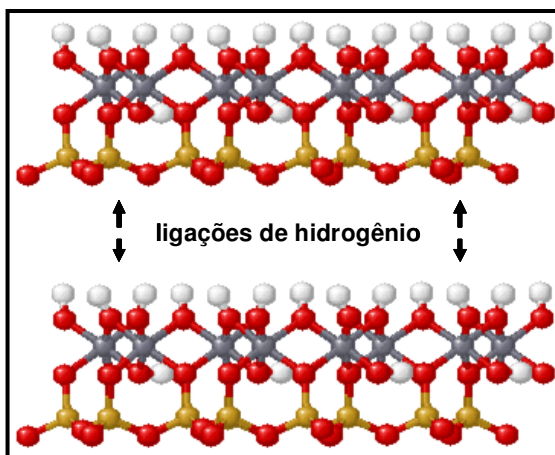


Figura 3.16. Mecanismo de união das camadas t-o da caulinita.

Inossilicatos

Espodumênio: pertencente ao grupo dos piroxênios, o espodumênio – $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ é um dos minerais mais importantes que ocorrem em pegmatitos devido ser um dos minerais principais para a produção industrial de lítio. Os íons Li^+ e Al^{3+} ocupam sítios de coordenação octaédrica na cadeia, conforme mostrado na figura 3.17. O alumínio pode também estar substituindo o Si^{4+} nos tetraedros.

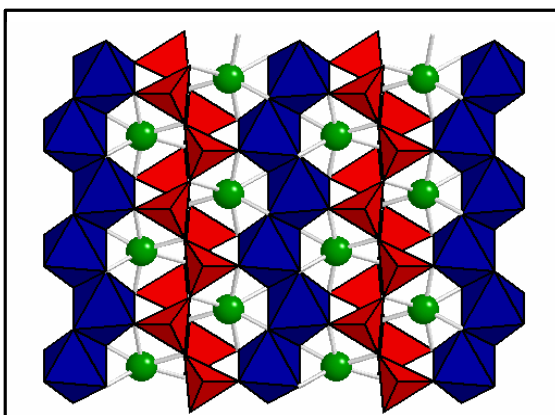


Figura 3.17. Cátions de lítio, cor verde, na estrutura do espodumênio.

Ciclossilicatos

Berilo: freqüente nos pegmatitos, o berilo – $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ apresenta o Be^{2+} em coordenação 4 e o Al^{3+} nos octaedros. O cátion Li^+ pode substituir o Be^{2+} . Nos canais formados pelo superposicionamento dos anéis de tetraedros de Si^{4+} podem estar presentes ânions, moléculas e átomos neutros como Na, K, Rb, Cs, H_2O , $(\text{OH})^-$, F e eventualmente o gás He. Na figura 3.18 destacam-se os anéis preenchidos por Na^+ . O berilo tem o seu principal uso como “pedra preciosa” sendo classificado nesse caso em função da sua coloração como esmeralda, água marinha e morganita.

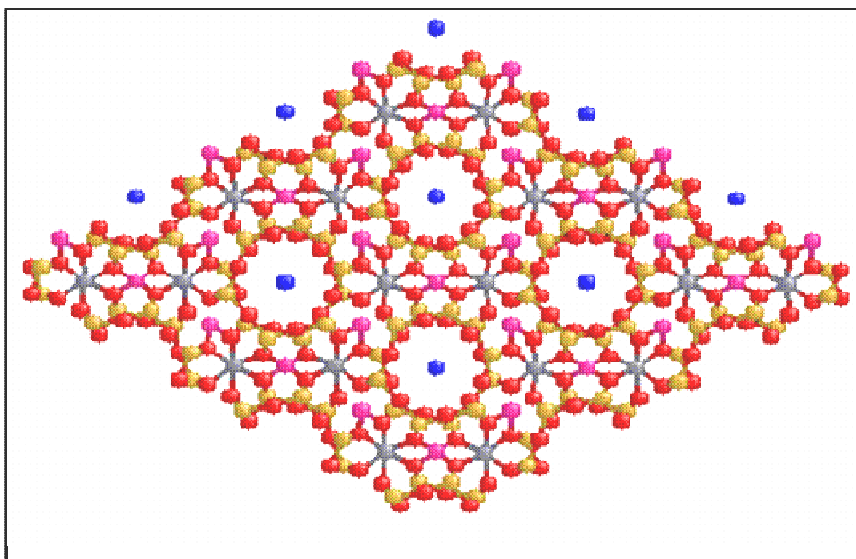


Figura 3.18. Estrutura em anéis do berilo. Os cátions Al^{3+} (cor cinza) com coordenação 6 e Be^{2+} (cor violeta) com coordenação 4 fazem a união dos anéis de tetraedros coordenados pelo Si^{4+} .

Cordierita: a cordierita – $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - é encontrada tanto em pegmatitos como em metamorfismos de contato, tendo sido constatada sua presença nos pegmatitos do norte de Minas Gerais. Na forma comum da cordierita, o Al^{3+} substitui o Si^{4+} , em dois dos tetraedros de cada anel, como ilustrado pela figura 3.19.

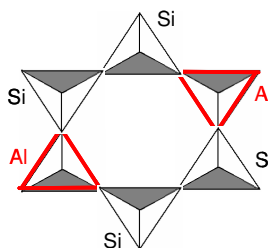


Figura 3.19. Cátions Al^{3+} no anel de tetraedros.

Turmalina: A turmalina – $(\text{Na, Ca})(\text{Li, Mg, Al})_3(\text{Al, Fe, Mn})_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_4$ - é um dos minerais que mais comumente ocorre nos pegmatitos e apresenta estrutura mais complexa, como é mostrado na figura 3.20. Dependendo da cor que apresenta, em função das várias possibilidades de substituição dos seus cátions na sua estrutura, assume diferentes nomes sendo a espécie mais freqüente a schorlita também denominada de afrisita.

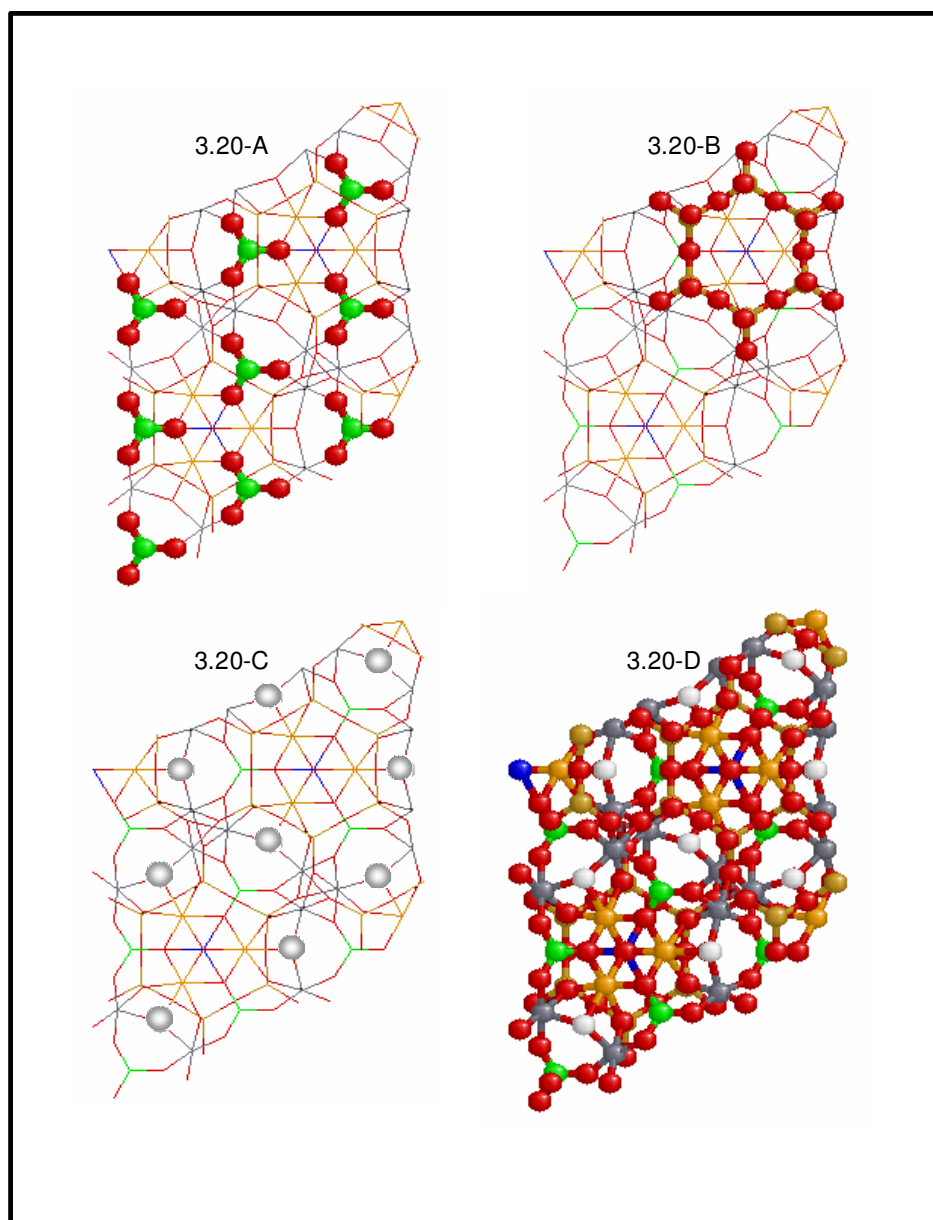


Figura 3.20. Estrutura da turmalina. Grupos boratos (BO_3) com coordenação 3 planar (3.20-A). Anel de ciclossilicato com 6 tetraedros (3.20-B). Átomos de hidrogênio (3.20-C). Estrutura completa (3.20-D).

Sorossilicatos

Alanita: A alanita – $A_2B_3O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$ é um mineral acessório em pegmatitos tendo sido constatada sua rara presença nos pegmatitos do norte de Minas Gerais. Os sítios A são ocupados por Ca, Ce e La, enquanto os sítios B são ocupados por Al e Fe.

Nesosilicatos

Fenacita: A fenacita – Be_2SiO_4 é um mineral raro em pegmatitos mas está sempre associada aos mesmos. Foi identificada pela primeira vez em pegmatitos existentes em Rio Piracicaba, Minas Gerais. Estruturalmente é composta por tetraedros de SiO_4 e BeO_4 de tal maneira que cada oxigênio está ligado a dois Be^{2+} e um Si^4 .

Granadas: As granadas fazem parte de um grupo de nesossilicatos denominado “Grupo da Granada” que tem a fórmula geral – $A_3B_2(SiO_4)_3$ onde os sítios A são ocupados por Ca, Mg, Fe^{2+} ou Mn^{2+} enquanto que os sítios B hospedam o Al^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} , como ilustrado na figura 3.21. A sua estrutura é composta por tetraedros isolados de silício e o balanceamento de sua carga é feito pelos cátions A com coordenação 8 e cátions B em coordenação 6.

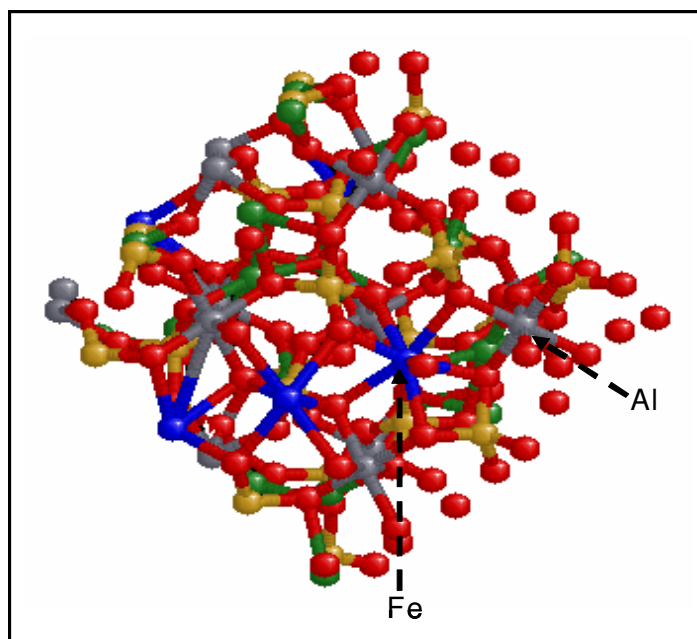


Figura 3.21 Estrutura das granadas com Al^{3+} , cor cinza, com coordenação 6 e Fe^{2+} , cor azul, com coordenação 8.

Topázio: na estrutura do topázio – $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$ – os tetraedros individuais de sílica estão ligados a octaedros que têm o cátion alumínio coordenando 4 oxigênios e dois íons flúor como pode ser visto na figura 3.22. O grupo $(\text{OH})^-$ é geralmente substituído pelo íon flúor, F^- .

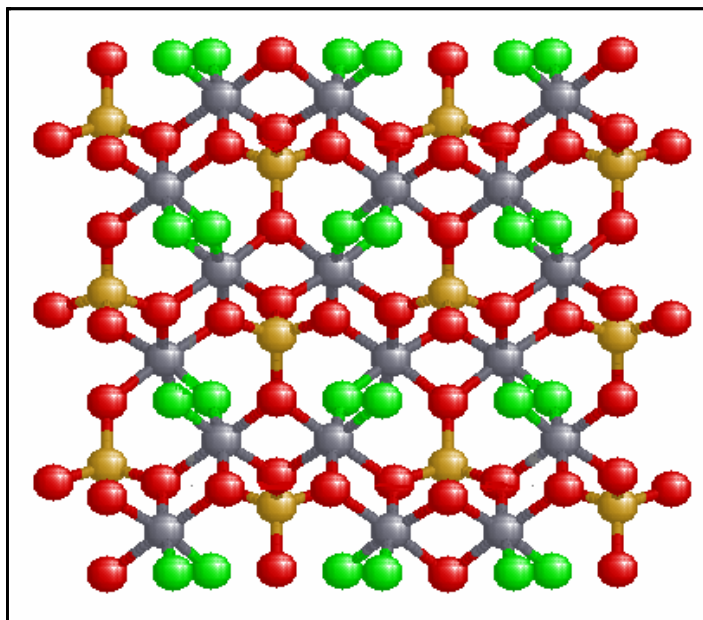


Figura 3.22. Estrutura do topázio com os íons F^- , cor verde, coordenados pelo alumínio, cor cinza.

3.1.2. Estrutura e Carga Superficial dos Silicatos

A carga superficial dos silicatos tem sua origem primária nas ligações químicas não totalmente satisfeitas eletricamente e a posição relativa dessas ligações na estrutura cristalina que é determinada pela superfície de quebra associada ou não a planos de clivagem⁽³⁾. Durante sua formação o balanceamento elétrico da estrutura cristalina é completo. Substituições iônicas como a substituição de cátions com relação de raios r_c/r_a semelhantes e com cargas diferentes, exemplificadas aqui pela substituição de Si^{4+} por Al^{3+} nos sítios tetraédricos e de Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} em sítios de coordenação octaédrica que ocorrem na estrutura cristalina de vários silicatos, são seguidas de outras substituições iônicas simples de cátions e ânions, substituições em interstícios, ou de substituições por omissão (deixando sítios vazios na estrutura) de tal maneira que a totalidade da estrutura cristalina permanece eletricamente neutra. Assim, a geração de carga superficial pode ser atribuída primordialmente às superfícies quebradas, ou não completadas, onde as ligações estão “dependuradas” ou seja

eletricamente insatisfeitas⁽⁴⁾. Essas 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. A figura 3.23 ilustra esquematicamente essa reação reversível tomando como exemplo o quartzo⁽⁵⁾.

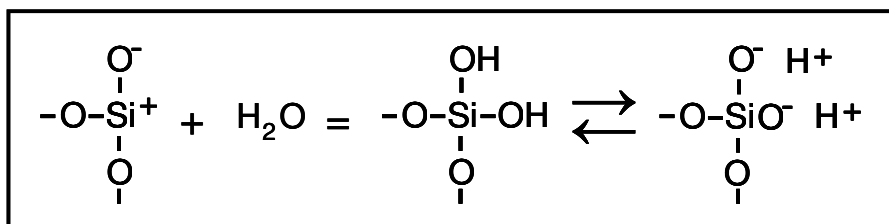
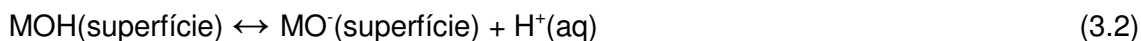
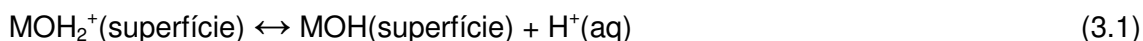


Figura 3.23. Reação reversível na interface quartzo-água.

Fuerstenau e Raghavan⁽⁶⁾ sugerem que a reação geral que estabelece o aparecimento de cargas em óxidos pode ser descrita pelas equações 3.1 e 3.2:



M é o cátion, $\text{MOH}(\text{superfície})$ são sítios hidroxilados superficiais neutros, MOH_2^+ 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 “descarregada” e essa condição é definida como o ponto de carga zero (PIE).

As constantes de equilíbrio para as reações 3.1 e 3.2 na superfície são:

$$K_1 = \frac{[a_{\text{MOH}}][a_{\text{H}^+}]}{[a_{\text{MOH}_2^+}]} \quad (3.3)$$

$$K_2 = \frac{[a_{\text{MO}^-}][a_{\text{H}^+}]}{[a_{\text{MOH}}]} \quad (3.4)$$

Considerando-se as atividades das espécies de superfície equivalentes às frações de superfície, Θ , em que elas se adsorvem, tem-se idealmente:

$a_{\text{MOH}} = \Theta_0$, $a_{\text{MOH}_2^+} = \Theta_+$, $a_{\text{MO}^-} = \Theta_-$, e a_{H^+} = atividade dos íons H^+ na solução

$$(a_{\text{MOH}}) + (a_{\text{MOH}_2^+}) + (a_{\text{MO}^-}) = \Theta_0 + \Theta_+ + \Theta_- = 1 \quad (3.5)$$

Com base nas equações 3.3, 3.4 e 3.5, Fuerstenau e Raghavan⁽⁶⁾ e Ralph e Fuerstenau⁽⁷⁾ estabelecem relações que indicam a fração da superfície ocupada por cada tipo de sítio neutro, positivo e negativo. No ponto de carga zero as atividades dos sítios negativos e positivos são iguais e portanto a a_{H^+} é determinada pelo pH do PCZ. A razão K_1/K_2 corresponde à fração de sítios neutros no PCZ. Este modelo foi testado para o rutilo comparando-se o seu comportamento na flotação com a distribuição teórica de sítios neutros, positivos e negativos. A escolha do rutilo se deu devido à sua total insolubilidade e seu valor de PCZ próximo de pH neutro ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 6,7$). Como coletores foram usados cloreto de dodecilamina (CDA) e dodecilsulfato de sódio (DSS) que adsorvem sem interação química com a superfície e oleato de sódio (OS) cuja interação é química. Foram usadas baixas concentrações dos coletores nos testes ($5 \times 10^{-5} \text{M}$) para evitar-se qualquer efeito de ligações hidrofóbicas. Os resultados são mostrados na figura 3.24⁽⁶⁾ apresentando uma boa correlação entre a recuperação na flotação para OS, DSS e CDA e a respectiva distribuição de sítios Θ_0 , Θ_+ , e Θ_- .

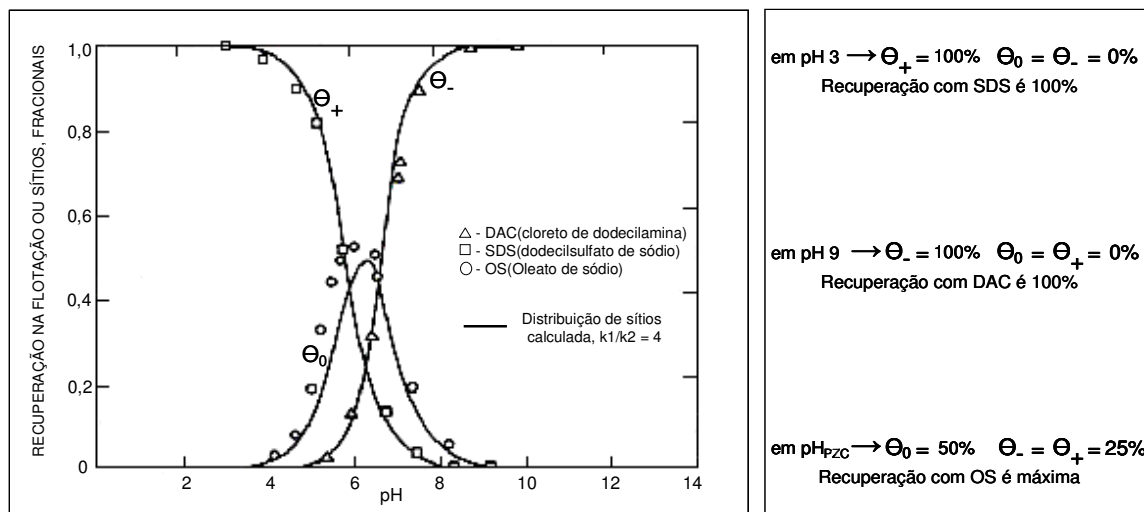
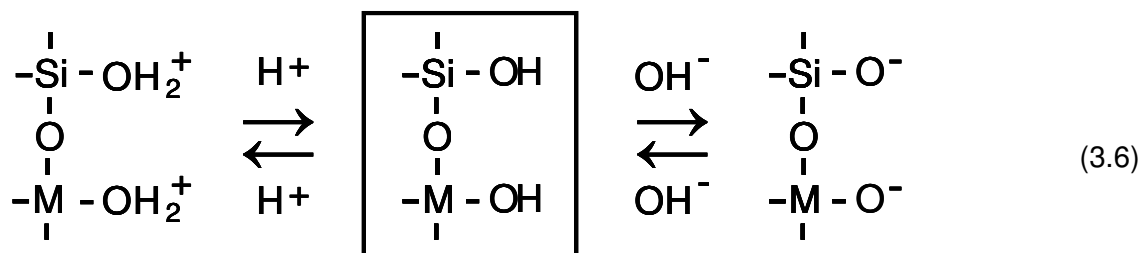


Figura 3.24. Correlação entre recuperação na flotação e distribuição de sítios para o rutilo.

Para os silicatos considera-se que a superfície dos mesmos se comporta como se fosse a superfície de um óxido composto e constituída de SiO_2 e M_xO_y , com os íons H^+ e OH^- sendo os íons determinadores de potencial como ilustrado na equação a seguir.



Em um aluminossilicato, com a premissa que os sítios Si - O e Al - O reagem com íons hidrogênio independentemente na superfície, calculou-se a distribuição de sítios carregados da superfície para uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ e também 2. O PCZ para SiO_2 e Al_2O_3 foi assumido como pH 3,0 e 9,0 respectivamente e a fração de sítios neutros no PCZ como sendo 0,67. A figura 3.25⁽⁷⁾ mostra essa distribuição com o PCZ de um desses minerais teóricos ocorrendo em pH 3,9 para relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$. A forma das curvas mostra que a distribuição de sítios negativos e positivos se estende por uma faixa de pH muito mais ampla do que seria o caso de óxidos simples. Para os silicatos que têm cátions que podem ser dissolvidos prontamente quando a superfície é exposta, como os íons alcalinos nos feldspatos e micas, a carga de superfície deverá ser controlada por ligações de silício-oxigênio quebradas ou pela carga estrutural na cadeia ou placa do mineral. Quando o cátion é parcialmente solúvel e sujeito à hidrólise é possível a readsorção do mesmo sendo então a densidade de adsorção uma função da concentração da espécie dissolvida, que por sua vez é função do pH⁽⁶⁾.

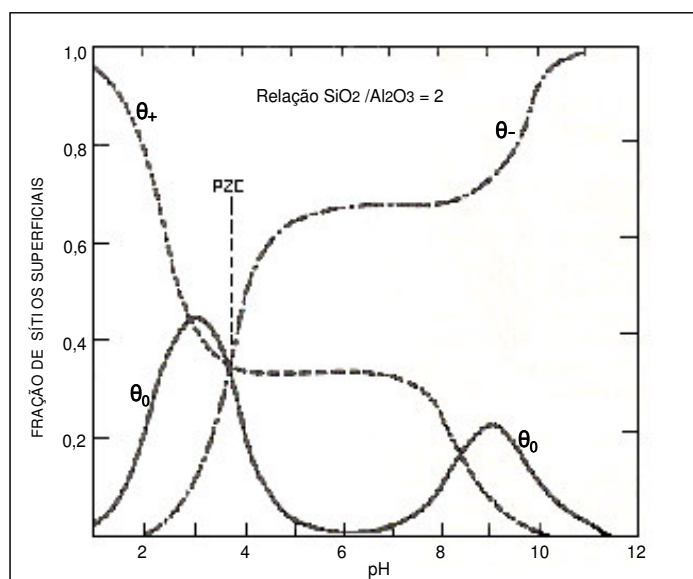


Figura 3.25. Distribuição de sítios. Aluminossilicato com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$.

Deju e Bhappu⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ mostram que à medida que a relação oxigênio-silício cresce nos silicatos o PCZ também cresce. Como a relação oxigênio-silício mostra aproximadamente uma relação direta com a densidade destes minerais é sugerido que o PCZ é diretamente proporcional à densidade. A hipótese proposta para explicar essa situação é a quebra preferencial de ligações oxigênio-metal que cresce com a relação oxigênio-silício, ao invés da quebra da ligação oxigênio-silício que é mais forte, resultando em um maior número de sítios de cátions.

Como afirmado no início deste capítulo, a superfície dos silicatos é condicionada diretamente pela sua estrutura cristalina que irá determinar a natureza e quantidade de ligações quebradas, “dependuradas”, na superfície e portanto a estrutura cristalina influenciará marcadamente a carga de superfície desses minerais, como descrito a seguir para cada classe de silicato.

Nesosilicatos

A superfície de quebra dos cristais dos nesossilicatos deve gerar superfícies onde predominam os cátions que interligam os tetraedros de sílica como Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} e outros levando a superfícies hidrofílicas. A quebra dos tetraedros de silício será praticamente inexistente nos minerais desse grupo e devido ao grande número de sítios de cátions metálicos seria de se esperar que o PCZ desses minerais fosse mais elevado que dos minerais de outros grupos de silicatos, o que realmente acontece. Os dados da tabela 3.1 mostram que o PCZ dos nesossilicatos encontra-se na faixa de pH de 4,8 a 8,0⁽⁶⁾. Adicionalmente, Manser⁽³⁾ verificou que os nesossilicatos flotam moderadamente bem com coletor catiônico, dodecilamina, e são sensíveis a mudanças no pH na flotação com coletor catiônico. Comparando-se todos os grupos de silicatos investigados, os nesossilicatos demonstraram a maior tendência de flotar com o uso do coletor aniônico oleato de sódio e não são tão sensíveis ao pH como no caso do coletor catiônico. Talvez uma possível explicação para esse fato seja a maior presença de cátions metálicos na superfície desses minerais levando à formação de sais estáveis do coletor com esses cátions metálicos⁽⁶⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾.

Sorossilicatos e Ciclossilicatos

A situação da superfície é semelhante aos nesossilicatos, porém algumas ligações silício-oxigênio serão quebradas nos tetraedros de sílica. A superfície de quebra dos ciclossilicatos deve apresentar preferencialmente cátions metálicos e,

secundariamente, sítios de carga devido à quebra dos tetraedros de sílica. A tabela 3.1 mostra que o PCZ dos minerais desse grupo está na faixa de pH 3,0 a 4,0.

Inossilicatos

Ao contrário dos grupos de silicatos anteriores, 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 M2 (sítios de cátions maiores), onde as ligações são mais fracas e que 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. Devido a esses fatos o PCZ dos inossilicatos deve ser menor que o PCZ dos grupos de silicatos anteriormente descritos. Os dados da tabela 3.1 indicam que o PCZ da grande maioria dos inossilicatos se situa em torno de pH 3,0⁽¹⁾⁽⁶⁾⁽¹³⁾. A sensibilidade ao pH na flotação dos inossilicatos, com o uso de dodecilamina, é maior que aquela descrita para os nesossilicatos, porém grande parte dos inossilicatos não flota bem com o coletor aniônico oleato de sódio.

Filossilicatos

Filossilicatos como a caulinita, que apresentam estrutura T-O(tetraedro-octaedro), ao serem quebrados geram superfícies hidrofílicas tanto nas faces das placas que são geradas, as quais estavam conectadas via ligação de hidrogênio, quanto nas bordas dessas placas onde são quebradas ligações silício-oxigênio. Apesar dessas superfícies hidrofílicas, Manser⁽³⁾ mostra que a serpentina, estrutura T-O, somente flota em uma faixa estreita de pH (9,0-11,0), com o uso de oleato de sódio. Ao contrário, a caulinita mostra boa flotabilidade em praticamente toda a faixa de pH acima do seu PCZ (pH = 2,0 a 3,0) tanto com coletor aniônico quanto catiônico. Esse fato é atribuído por Smith⁽¹⁴⁾ aos sítios negativos das faces das placas e aos sítios positivos nas bordas das placas além de interação específica entre o coletor aniônico e sítios de alumínio.

Os filossilicatos como o talco e a pirofilita, com camadas T-O-T que são unidas por ligações de van der Waals, mostram a quebra preferencial dessas fracas ligações

residuais e portanto permanecem eletricamente neutros após quebra. Esse fato faz com que esses minerais sejam naturalmente hidrofóbicos sendo necessário somente o uso de um espumante para sua flotação. O PCZ do talco (pH=3,6) é condicionado pela carga existente nas bordas das camadas após fragmentação.

Filossilicatos como a muscovita e flogopita (micas), têm estrutura T-OT e a união das camadas é feita por cátions como Fe^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e outros. Havendo substituição do Si^{4+} por Al^{3+} nos tetraedros de sílica, aparece uma carga negativa fixa que é compensada por cátions monovalentes como o K^+ no caso da muscovita e biotita. Esse fato faz com que, após quebra, a superfície das micas carregue uma carga negativa constante independente do pH ⁽⁶⁾. Essa carga é função do grau de substituição e, provavelmente, justifica o PCZ das micas ocorrerem em baixos valores de pH ($\leq 1,0$). A flotação de micas pode ser feita em faixa ampla de pH com coletores catiônicos. Na flotação com coletores aniônicos as referências mostram resultados muito diferentes, porém concordantes no sentido de que a flotabilidade sem ativação catiônica prévia da superfície, é, em geral, muito pequena ^{(4) (15) (16)}.

Tectossilicatos

A fragmentação dos tectossilicatos sempre implicará na quebra de tetraedros de sílica ou alumínio, tanto para o quartzo quanto para os feldspatos. No caso dos feldspatos os cátions Na^+ e K^+ são solúveis aumentando a carga negativa na estrutura. Dessa maneira as superfícies geradas após quebras são hidrofílicas e o PCZ dos tectossilicatos ocorre em geral na faixa de pH de 1,5 a 2,5 conforme pode ser visto na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Ponto de carga zero (PCZ ou PIE) de alguns silicatos.

Grupo de Silicato	Mineral	Fórmula Química	pH do PCZ ou IEP	Referência
Nesosilicatos	Forsterita	Mg ₂ SiO ₄	4,1	(5)(6) (21)(39)
	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	
	Zirconita	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)	3,2 ; 3,4 ; 3,0 ; 2,7	(6)(7)(34)
	Cordierita	Al ₃ (Mg,Fe) ₂ (Si ₅ AlO ₁₈)	3,5	
Inossilicatos Cadeia Simples	Enstatita	(Mg,Fe)SiO ₃	3,8	(6)(8)(13) (15)
	Diopsídio	CaMg(SiO ₃) ₂	2,8	
	Espodumênio	LiAl(SiO ₃) ₂	2,6 ; 2,3 ; 3,0	
	Jadeíta	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	(6)
	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	(5)(6)(15) (16)
	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	
	Montimorilonita	(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	(6)(8)(21)
	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	

3.2. Química dos Reagentes em Solução

As aminas e ácidos carboxílicos são usados em diversos sistemas de flotação, especialmente as aminas, e se constituem nos 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 figura 3.26 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.

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	ditiósfatos, monotiósfatos 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/Arseniatos/Vanadatos		apatita, monazita, vivianita, eritrina	ácidos carboxílicos, hidroxamatos e sarcosina
	Sais Solúveis	Haletos		fluorita	ácidos carboxílicos
				silvita	aminas
		halita	ácidos carboxílicos		

Figura 3.26. Minerais e reagentes coletores mais comuns.

3.2.1. 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 3.27 ⁽¹⁸⁾. As constantes de dissociação dos ácidos carboxílicos indicam, portanto a proporção de cada espécie, iônica ou molecular.

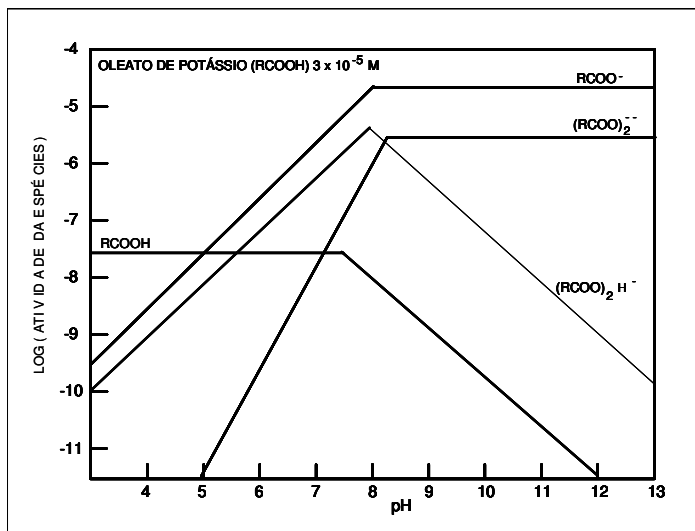


Figura 3.27. Diagrama de distribuição de espécies para um ácido carboxílico.

A extensão da ionização dos ácidos carboxílicos, conhecendo-se o pK_a , pode ser calculada em qualquer pH usando-se a equação 3.10 construída a partir das reações de equilíbrio e a constante de dissociação, dadas a seguir:



$$K_a = \frac{[RCOO^-][H^+]}{[RCOOH_{(aq)}]} \quad (3.9)$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[RCOO^-]}{[RCOOH_{(aq)}]} \quad (3.10)$$

Valores usuais de pK_a dos ácidos carboxílicos estão na faixa de 4 a 5. Para um ácido carboxílico cujo pK_a é 4 em uma solução cujo pH é 7 tem-se:

$$7 = 4 + \log \frac{[RCOO^-]}{[RCOOH_{(aq)}]}$$

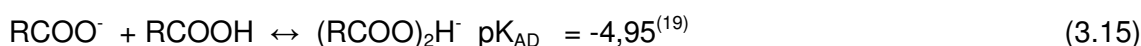
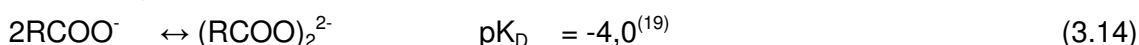
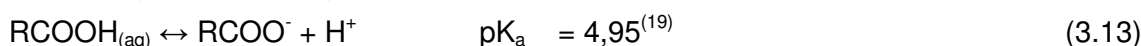
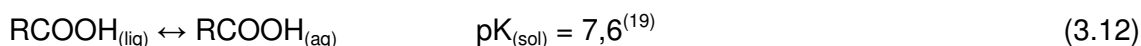
$$\log \frac{[RCOO^-]}{[RCOOH_{(aq)}]} = 3 \quad \Rightarrow \quad \frac{[RCOO^-]}{[RCOOH_{(aq)}]} = 1000$$

O logaritmo da razão entre espécie ionizada e espécie molecular é de 3 para 1, o que significa que a razão real entre as espécies é de 1000 para 1 e portanto em pH 7 a porcentagem da espécie ionizada ($RCOO^-$) = $(1000/1001) \times 100 = 99,90\%$ ⁽¹⁷⁾.

Denominando-se o pH onde ocorre a precipitação do ácido por pH_s e o limite de solubilidade, que é a concentração de espécies neutras RCOOH nesse pH, por C_s e considerando-se que a concentração da espécie iônica RCOO^- é igual à diferença entre o total de ácido adicionado inicialmente, C_T , e o limite de solubilidade C_s , a equação 3.11, a seguir, é deduzida com base na equação 3.9⁽¹⁸⁾.

$$\text{pH}_s = \text{pK}_a - \log C_s + \log(C_T - C_s) \quad (3.11)$$

Com a equação 3.11 pode-se calcular o pH de precipitação para uma dada concentração de ácido em solução ou a concentração de precipitação para um dado valor de pH. Em condições adequadas, as espécies monoméricas, molecular e iônica podem sofrer interações associativas gerando dímeros e espécies ionomoleculares. As reações de equilíbrio para as diversas espécies são mostradas a seguir:



Além das espécies já descritas, Laskowski e Vurdela⁽²⁰⁾ mostram a formação de um precipitado coloidal quando é excedido o limite de solubilidade do ácido láurico (LA), figura 3.28, e que esse precipitado, para o ácido estudado, corresponde a um PIE (ponto isoelétrico) em torno de pH 3,0 a 3,5. Dessa maneira essa espécie coloidal teria carga positiva em valores de pH abaixo do pH PIE como mostrado na figura 3.29.

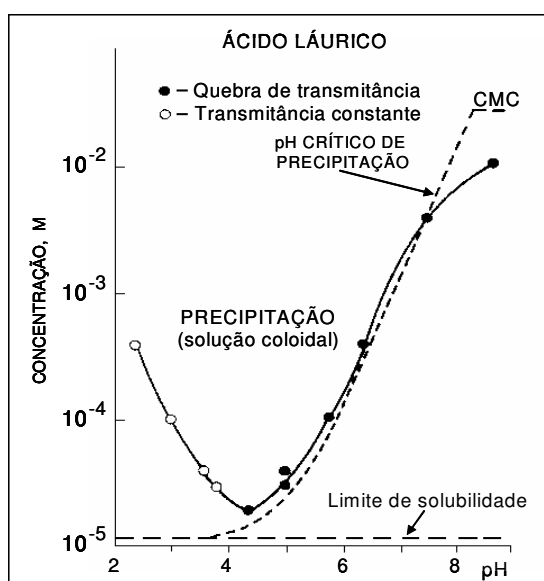


Figura 3.28. Diagrama de equilíbrio - LA.

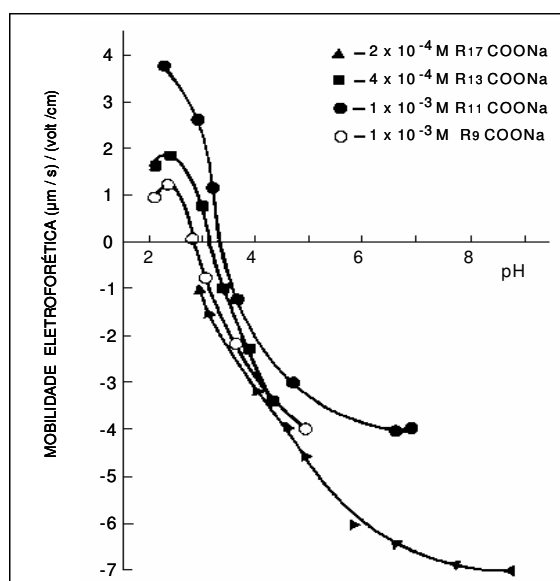


Figura 3.29. Mobilidade eletroforética x pH.

Ácidos carboxílicos reagem tanto com bases inorgânicas quanto orgânicas formando sais, figura 3.30, sendo que os sais de sódio e potássio aumentam significativamente a solubilidade desses ácidos. Os ácidos graxos, como o ácido oléico, e seus sais de sódio, são os ácidos carboxílicos usualmente empregados nos sistemas de flotação

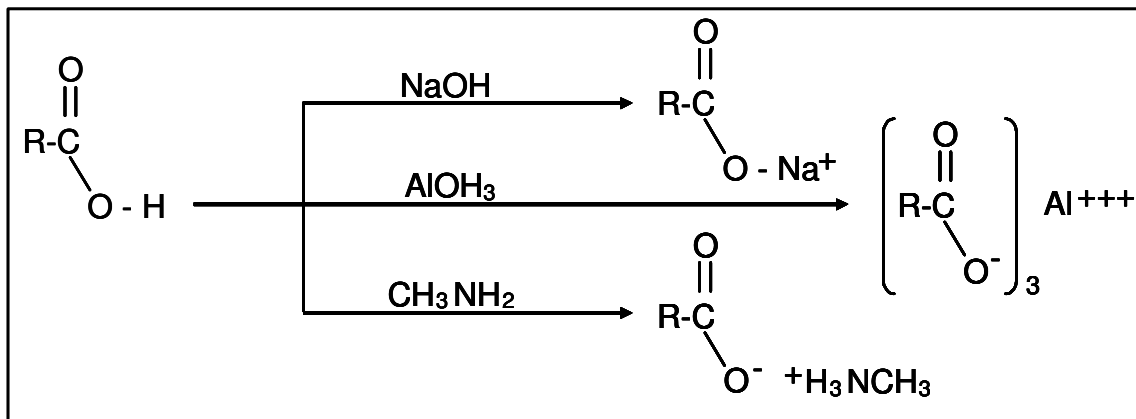


Figura 3.30. Reações de formação de sais de ácido carboxílico⁽¹⁷⁾.

3.2.2. 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 3.31.

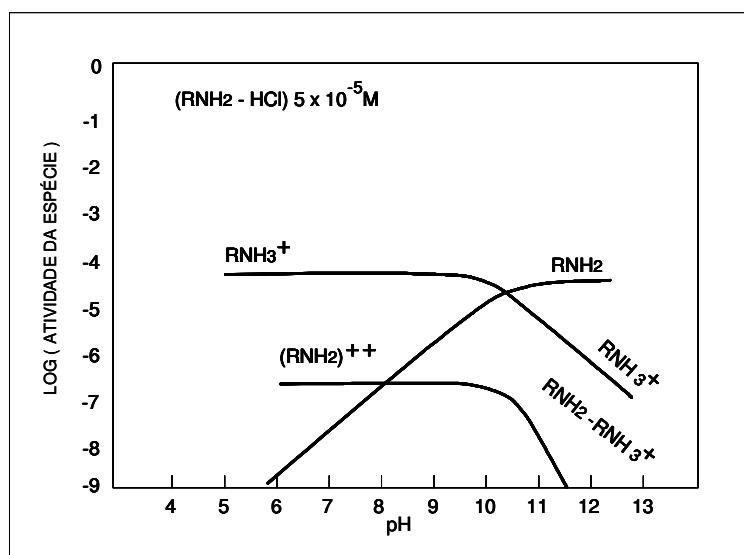
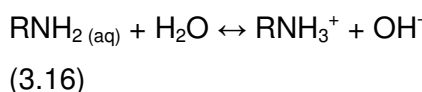


Figura 3.31. Características de solução de dodecilamina, $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ⁽¹⁸⁾.

As reações mostradas a seguir são um exemplo de ionização de uma dodecilamina (DA) em meio aquoso ⁽²¹⁾:



$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2(\text{aq})]} \quad K_b = 4,3 \times 10^{-4} \quad \text{e} \quad \text{p}K_b = 3,37 \rightarrow \text{p}K_a = 10,63 \quad (3.17)$$

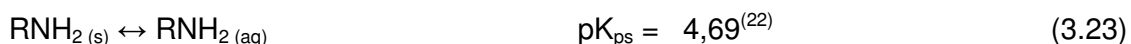
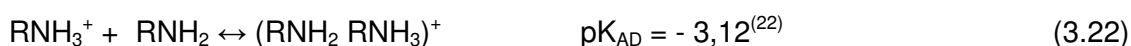
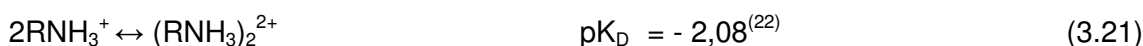
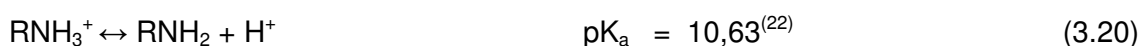
Em sistemas saturados tem-se,



Em pH 10,63 tem-se a mesma quantidade de $\text{RNH}_2(\text{aq})$ e RNH_3^+ em solução. Combinando-se as equações 3.17 e 3.18 se obtém:

$$\log C_{\text{saturação}} = 14 - \text{p}K_b - \text{pH} + \log C_{\text{solubilidade}} \quad (3.19)$$

Com a equação 3.19 pode-se calcular o pH de precipitação para uma dada concentração de amina em solução ou a concentração de precipitação para um dado valor de pH. Adicionalmente à reação de hidrólise, podem ocorrer associações entre moléculas neutras e íons gerando dímeros e espécies ionomoleculares conforme as reações mostradas a seguir:



A precipitação de uma espécie molecular sob a forma coloidal, quando é excedido o limite de solubilidade de uma amina leva à formação de um sistema coloidal típico, figura 3.32⁽²³⁾. O precipitado coloidal obtido no estudo de Laskowski et al. ⁽²³⁾, com uso de cloreto de dodecilamina (DAC), mostrou que sua carga positiva era revertida em valor de pH acima de pH 11, figura 3.33.

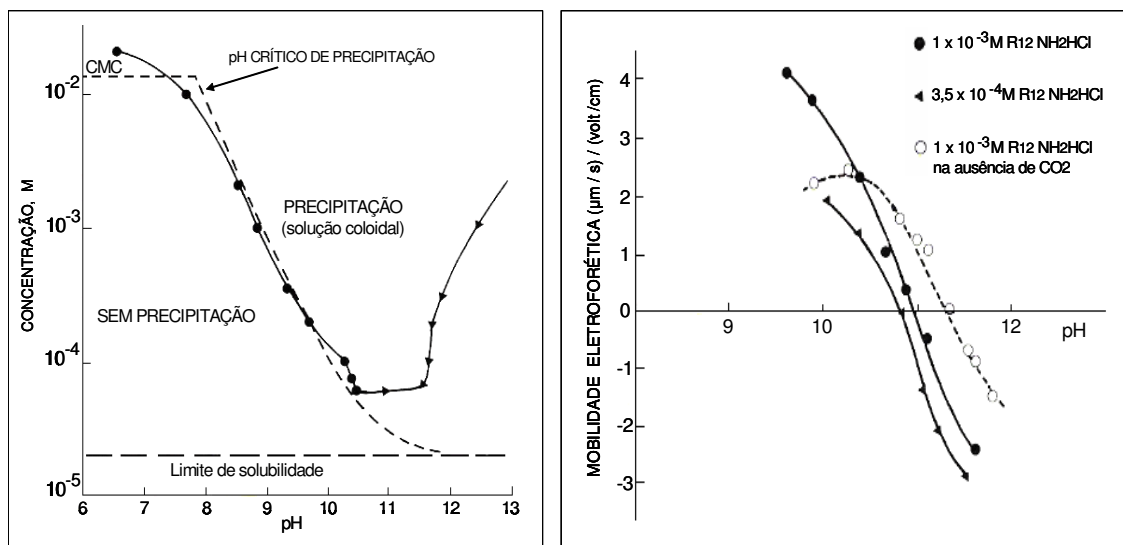


Figura 3.32. Diagrama de equilíbrio-DAC. Figura 3.33. Mobilidade Eletroforética x pH.

É importante considerar também a química do reagente em solução sob o ponto de vista da estrutura da molécula e a conformação e organização de suas cadeias e grupos polares na solução. A interação das cadeias hidrocarbônicas tem um papel importante nas diversas formas geradas pela associação de moléculas e grupos de moléculas. Na figura 3.34A⁽²³⁾, a curva de solubilidade em função da temperatura mostra duas regiões distintas. Em temperaturas abaixo do ponto Kraft (T_K), a curva descreve a concentração de saturação de um cristal hidratado em equilíbrio com monômeros em solução. Na fase sólida a entropia de conformação das cadeias é mínima por que as cadeias estão estendidas na forma 'trans' e são paralelas umas às outras. A distância entre as cadeias é de 4,9Å correspondendo a uma área de seção transversal de 20,5 Å. Esta fase tem estrutura lamelar, com os grupos polares orientados ao longo da interface com a água. O arranjo é tal que as cadeias hidrocarbônicas estão perpendiculares à interface e cada camada tem a espessura aproximada de duas cadeias hidrocarbônicas com o espaço entre camadas ocupado por principalmente por água e íons contrários, figura 3.34.B⁽²³⁾. Para uma série homóloga de surfatantes a concentração de saturação decresce de modo logarítmico com o aumento do número de átomos de carbono. Em soluções muito diluídas só o monômero ocorre mas a medida que a concentração aumenta esses monômeros se associam para formar uma solução isotrópica de agregados micelares esféricos, elipsoidais e cilíndricos. A concentração em que ocorrem as primeiras micelas é denominada por concentração micelar crítica (CMC) e não deve ser confundida com a

concentração de saturação C_s do cristal hidratado. Em concentrações ainda maiores fases liotrópicas líquido-cristalinas são formadas.

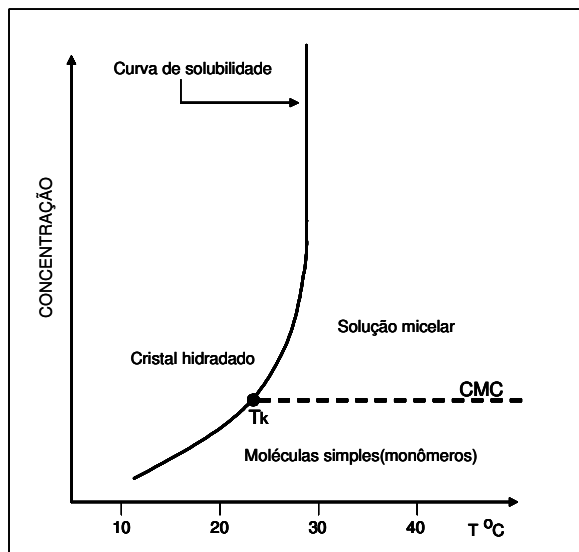


Figura 3.34.(A) Solubilidade de surfatantes iônicos em função da temperatura.

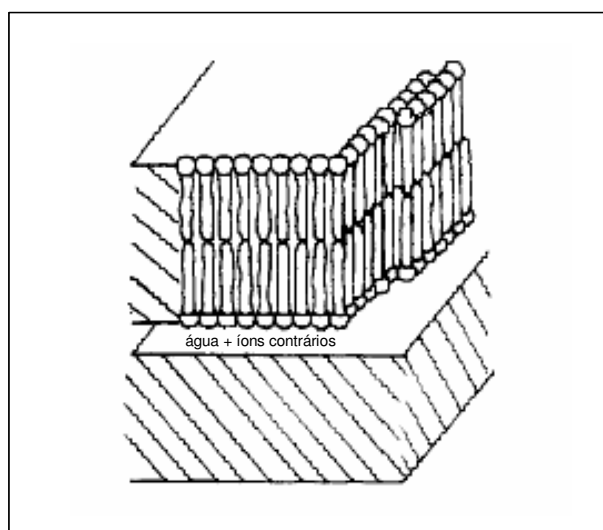


Figura 3.34. (B) Representação do estado de cristal hidratado .

Nos sistemas de flotação existe normalmente uma forte afinidade entre a superfície e um surfatante específico. Nesses sistemas presume-se que ocorre a formação de uma monocamada na superfície dos minerais, em valores de concentração do surfatante menores que a concentração de saturação ou concentração micelar crítica em solução, fazendo com que as partículas minerais tornem-se hidrofóbicas antes mesmo que a interface ar-solução esteja saturada com moléculas do surfatante.

3.3. 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. Uma divisão simplificada dos modelos existentes, aplicados aos silicatos, é proposta na tabela 3.2.

Tabela 3.2. Divisão de modelos de adsorção de reagentes para óxidos e silicatos.

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.

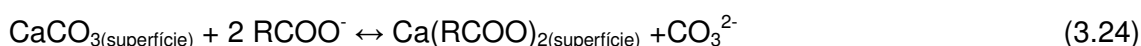
*** Modelo da Admicela (AD): assume que quando uma concentração crítica é alcançada, o surfatante com os íons contrários se agrega na vizinhança da superfície em camadas duplas incompletas (micelas planas) que são denominadas admicelas.

3.3.1 Adsorção de Coletores Aniônicos em Silicatos

Os mecanismos de adsorção de coletores aniônicos em silicatos, particularmente os ácidos carboxílicos, não têm sido estudados tão intensamente se comparado com o grande número de estudos da adsorção de ácidos carboxílicos em minerais levemente solúveis como apatita, fluorita, barita, calcita, dolomita e magnesita e mesmo em minerais tipo sal e alguns óxidos. Talvez esse fato possa ser explicado pela importância comercial dos minérios portadores desses minerais que têm os ácidos graxos como principais reagentes coletores. Devido a esse fato será feita uma breve revisão da adsorção de ácidos graxos para os minerais levemente solúveis e posteriormente para silicatos e óxidos.

Minerais levemente solúveis

No caso dos minerais levemente solúveis o mecanismo de adsorção de ácidos graxos, em geral ácido oléico ou oleato de sódio, tem sido explicado primariamente pela formação de um sal do coletor na superfície do mineral e a adsorção física como mecanismo muitas vezes complementar que auxilia no aumento da hidrofobicidade da superfície através de associações hidrofóbicas das cadeias hidrocarbônicas. Peck⁽²⁴⁾ realizou vários estudos da adsorção de oleato/ácido oléico com a fluorita, barita e calcita mostrando a formação de espécies de superfície adsorvidas tanto química quanto fisicamente na superfície desses minerais, sendo a adsorção física função do pH ácido ou básico e a respectiva forma iônica ou molecular do coletor. Fuerstenau e Miller⁽²⁵⁾, em estudo da flotação de calcita com ácidos graxos com diferentes tamanhos de cadeia hidrocarbônica, indicaram que o mecanismo de adsorção dos ácidos graxos estudados envolvia uma reação específica entre o coletor e a superfície do mineral, com a quimissorção do coletor e formação de laurato de cálcio na superfície, como mostrado a seguir.



Nos sistemas envolvendo os minerais levemente solúveis é de fundamental importância a solubilidade dos minerais envolvidos, assim como a solubilidade dos ácidos graxos, uma vez que a estabilidade dos compostos de superfície ou em solução com o cátion metálico do mineral, será condicionada fortemente por essas características de solubilidade, o que por sua vez coloca o tamanho das cadeias

hidrocarbônicas em relevância. O gráfico da figura 3.35⁽²⁵⁾, construído com base no mecanismo representado pela equação 3.24, mostra a relação entre a concentração do coletor $[\text{RCOO}^-]$ e o produto de solubilidade do carboxilato de cálcio (pK Ca(RCOO)_2) em função do número de átomos de carbono na molécula do coletor, para uma dada recuperação fixa na flotação. O paralelismo entre as duas retas indicou que o mecanismo proposto deve ser adequado.

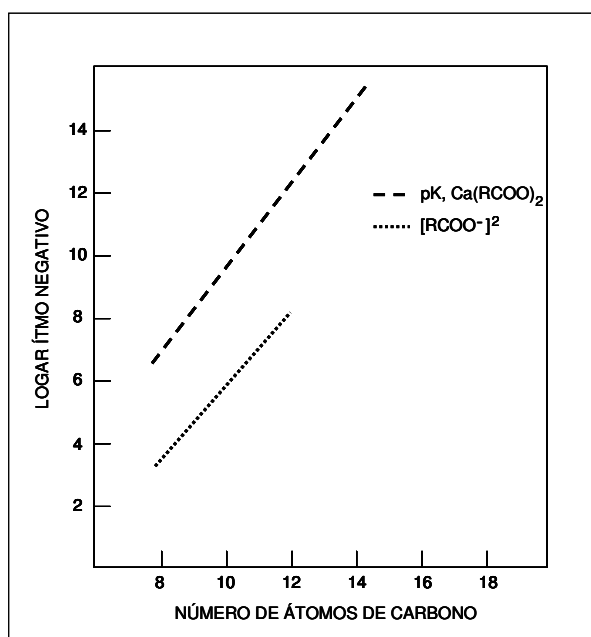


Figura 3.35. Correlação entre $[\text{RCOO}^-]$, pK Ca(RCOO)_2 e comprimento da cadeia R.

Alguns pesquisadores constataram a influência do estado de saturação da cadeia de ácidos graxos no desempenho da flotação de óxidos de ferro e titânio e na flotação de calcita e apatita. A flotação desses minerais melhorava ao se usar cadeias mais insaturadas (oléico→linoléico→linolênico)⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾. Resultados discordantes foram obtidos na flotação de rutilo e na flotação de hematita e quartzo^{(28) (29)} e tais discordâncias foram atribuídas a diferenças nos tempos de condicionamento e também à ausência de oxigênio uma vez que as soluções de oleato foram purgadas com nitrogênio. Desde 1953/1954 já se havia levantado a hipótese de que a flotação com ácidos graxos funcionava bem devido à reação das ligações duplas dos ácidos graxos com o oxigênio⁽³⁰⁾ e que polimerização lateral entre as cadeias poderia ocorrer. Brandão⁽³¹⁾ observou a adsorção química de oleato na magnesita seguida de oxidação das ligações duplas provocando a polimerização lateral do oleato adsorvido. Este filme superficial polimerizado seria responsável pelo grande aumento na hidrofobicidade verificado para a magnesita. Young e colaboradores⁽³²⁾, pesquisando a variação da

hidrofobicidade no sistema fluorita-oleato, indicam que somente a primeira camada quimissorvida de oleato sofre oxidação significativa e que as multicamadas de oleato precipitado são minimamente afetadas pela oxidação.

Silicatos e óxidos

Os silicatos em geral, ao contrário dos minerais levemente solúveis, apresentam nenhuma ou muito pouca solubilidade e PCZ em faixa de pH muito ácida, exceção feita para os nesossilicatos, não respondendo adequadamente, em muitas situações, à flotação com coletores aniônicos em faixa de pH acima do PCZ⁽⁵⁾. A figura 3.36⁽³³⁾ mostra que a flotação de quartzo e microclina com oleato de sódio, ambos tectossilicatos, é incipiente em faixa de pH ácida, acima do PCZ, e mesmo em altas concentrações de oleato em pH 2,0.

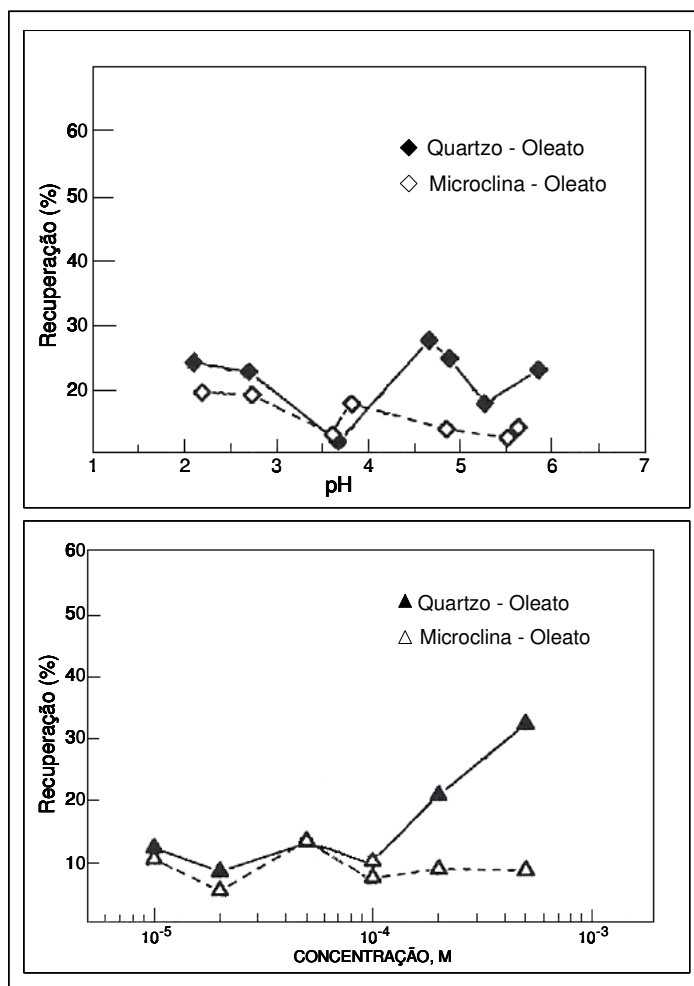


Figura 3.36. Flotação de quartzo e microclina em pH > pH do PCZ e em pH 2,0 com diferentes concentrações de oleato.

Modelo Eletrostático

A adsorção por interações de natureza eletrostática de coletores aniônicos em silicatos e óxidos, como mecanismo principal de adsorção, ocorre em valores de pH menores que o pH do PCZ. Algumas referências na literatura mostram a flotação de silicatos com coletores aniônicos (dodecilsulfato de sódio-DSS e sulfonato de sódio-SFS) em valores de pH abaixo do pH do PCZ ⁽⁵⁾ ⁽³⁴⁾ ⁽³⁵⁾, sendo que três dos minerais são os nesossilicatos zirconita, granada e distênio com PCZ em valores de pH 5,8, 4,4 e 6,2 respectivamente e um dos minerais é o ciclossilicato berilo com pH do PCZ entre 2,7 e 3,4. Não se observou flotação significativa desses minerais em valores de pH acima do PCZ com os coletores aniônicos enquanto que a adsorção e flotação desses mesmos minerais são efetivas com coletor catiônico em pH acima do PCZ, figuras 3.37 a 3.39 ⁽⁵⁾ e 3.40 ⁽³⁵⁾, indicando que nessa situação a adsorção deve ser promovida essencialmente por interações eletrostáticas. A mesma situação foi verificada por Iwasaki na flotação de hematita com dodecilsulfato de sódio-DSS e cloreto de octadecilamina-COA, figura 3.41 ⁽²⁹⁾. Na figura 3.40 a diminuição da flotabilidade com SFS na faixa mais ácida de pH foi atribuída à concorrência, entre os ânions cloreto do HCl usado para ajuste do pH e os ânions sulfonato, pelos sítios positivos da superfície ⁽³⁵⁾.

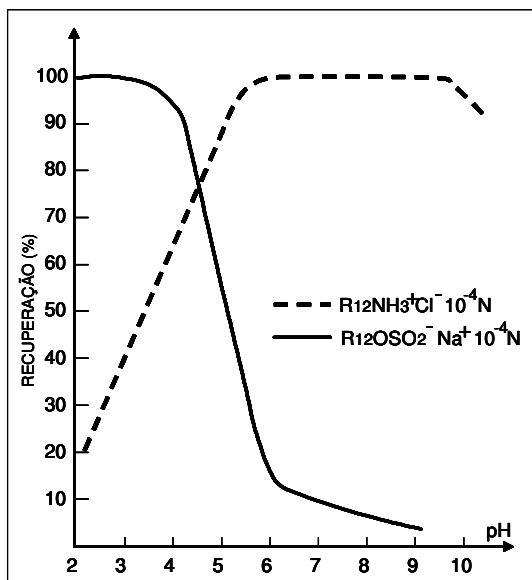


Figura 3.37. Recuperação de granada em função do pH.

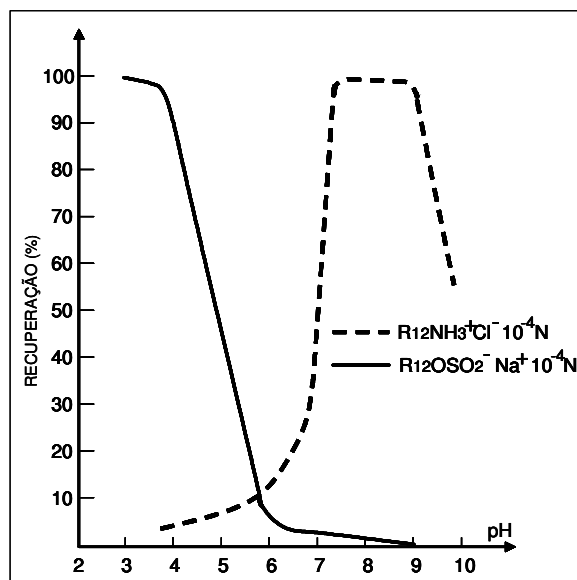


Figura 3.38. Curva de recuperação de zirconita em função do pH.

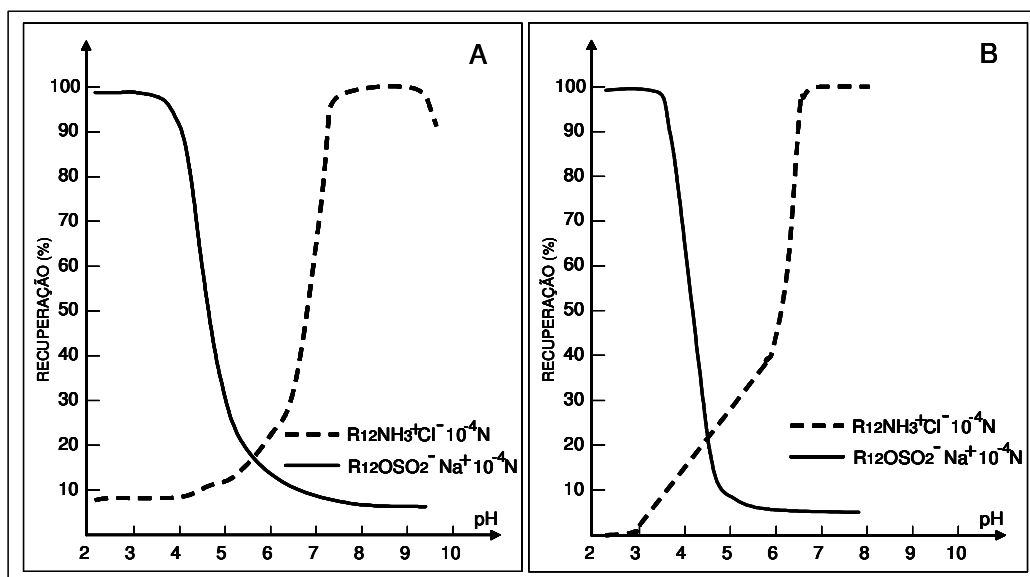


Figura 3.39. Curvas de recuperação do distênio (A) e berílio(B) em função do pH.

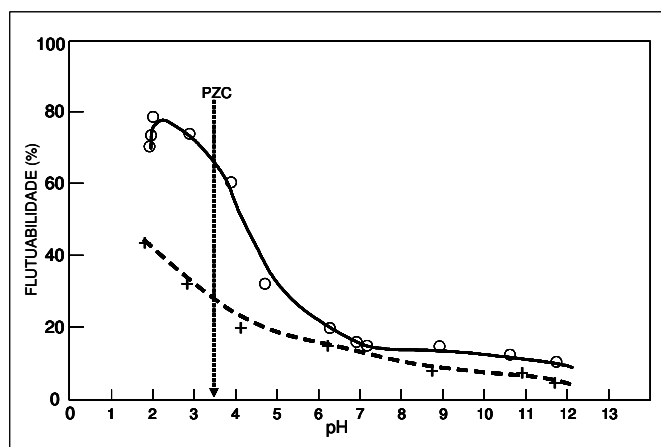


Figura 3.40. Flotação de berílio com DSS (+) e SFS (o)

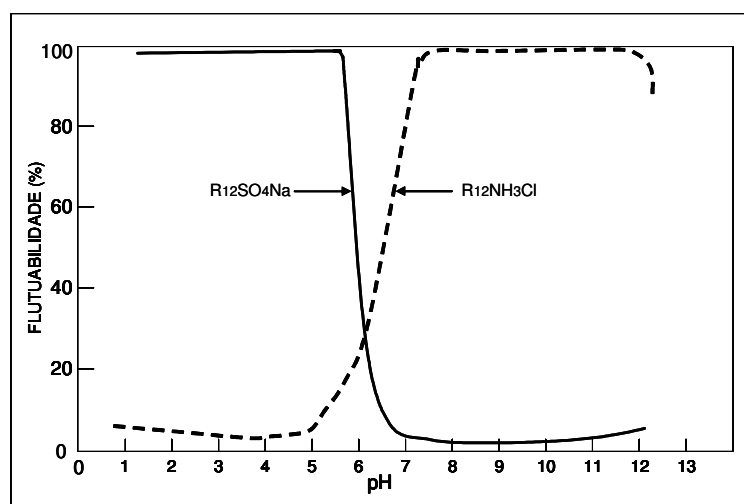


Figura 3.41. Flotação de hematita com DSS e CDA.

Deve ser lembrado que a dissociação de sulfatos e sulfonatos estende-se a valores extremamente baixos de pH enquanto que o pKa dos ácidos carboxílicos está na faixa de 4 a 5. A formação do precipitado coloidal dos ácidos carboxílicos em torno de pH 3 a 3,5, proposta por Laskowski e colaboradores ⁽²⁰⁾ ⁽³⁶⁾, provavelmente impede que haja adsorção por forças eletrostáticas em faixas de pH muito ácidas uma vez que esse precipitado tem carga positiva nessa faixa de pH onde vários silicatos e óxidos já apresentam carga de superfície também positiva. A formação do precipitado coloidal poderia contribuir, pelo menos parcialmente, para explicar o aumento na flotabilidade, com o uso de oleato, verificado para o espodumênio na faixa de pH em torno de 4 uma vez que o PCZ do espodumênio se situa em torno de pH 2,5 a 3,0 possibilitando, dessa maneira, a adsorção do oleato, independentemente de ativação por cátions metálicos. Para alguns silicatos e óxidos como a sillimanita, zirconita, cromita e pirolusita, que também mostram um aumento na flotabilidade com oleato na faixa de pH em torno de 4, esse aumento tem sido eventualmente justificado pela formação de hidroxicomplexo de alumínio (pirolusita não tem alumínio), impurezas de ferro e formação de hidroxicomplexo de ferro, ou simplesmente adsorção física. Parece ser mais adequado atribuir tal fato simplesmente à adsorção por forças eletrostáticas posto que todos os minerais citados têm PCZ na faixa de 5,5 a 7,5.

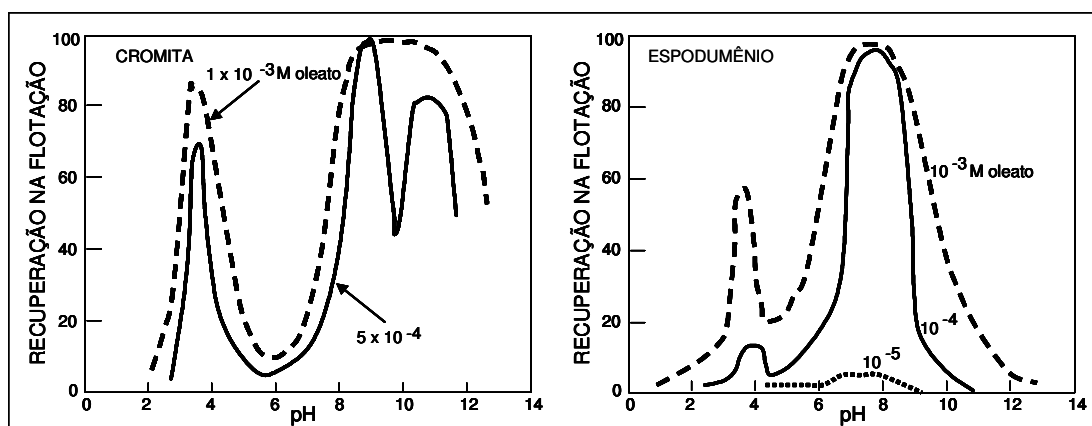


Figura 3.42. Flotação de cromita⁽³⁹⁾ e espodumênio com oleato⁽¹³⁾.

Modelo Químico

A adsorção de coletores aniônicos em silicatos, quando ocorre em valores de pH maiores que o pH do PCZ, é explicada pela quimissorção de espécies iônicas ou moleculares do coletor através de uma ligação química em geral covalente. A quimissorção pode ocorrer pela adsorção direta do coletor em sítios de cátions metálicos na estrutura cristalina do mineral ou ser promovida pela auto ativação da

superfície onde cátions metálicos deixam a superfície, são hidrolizados e readsorvem, ou mesmo por íons deliberadamente introduzidos no sistema para provocar a formação do hidroxicomplexo. No caso de um ácido carboxílico o grupo funcional tem um grupo carbonila cujo carbono tem deficiência em elétrons devido à ligação dupla com um oxigênio mais eletronegativo. O grupo carbonila também está ligado diretamente a um segundo oxigênio que está conectado ao átomo de hidrogênio. O arranjo eletrônico resultante dessa configuração é tal que a densidade eletrônica é deslocada do hidrogênio do grupo hidroxila em direção ao grupo carbonila levando à perda de um próton e conseqüente ionização que é estabilizada por ressonância, conforme mostra a figura 3.43⁽¹⁷⁾.

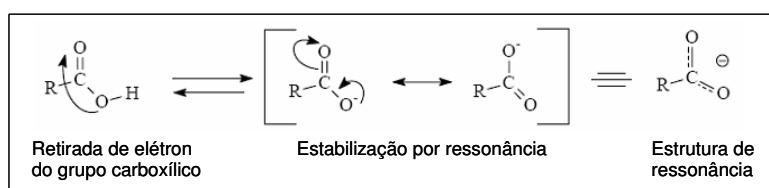


Figura 3.43. Mecanismo de ionização de ácidos carboxílicos.

Essa estabilização por ressonância é que gera o caráter de ácido fraco dos ácidos carboxílicos e possibilita a formação de sais insolúveis quando reagem com óxidos básicos com cátions como Fe^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} ⁽¹⁷⁾⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾. Um exemplo clássico de ativação da superfície de um mineral é a flotação de quartzo com coletores aniônicos que é incipiente ou nula em toda a faixa de pH acima do pH do PCZ (1,4 a 2,3). Para a flotação de quartzo com coletores aniônicos é necessária a ativação por íon metálico, porém os íons metálicos funcionam como ativadores somente na faixa de pH onde ocorre a hidrólise dos mesmos, como mostrado na figura 3.44⁽³⁸⁾.

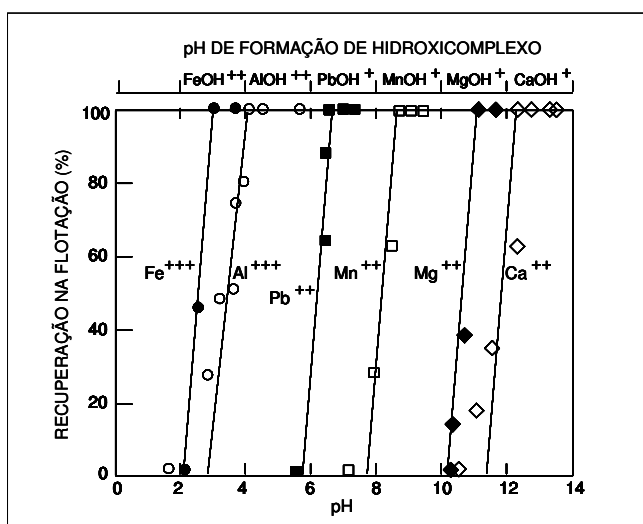


Figura 3.44. Limites de flotação do quartzo com sulfonato e cátions metálicos.

Outros exemplos de ativação tanto para óxido como para silicatos foram relatados por Palmer et al.⁽³⁹⁾ em estudo com cromita-ácido oléico e crisocola/rodonita-hidroxamato. O mecanismo sugerido, ilustrado na figura 3.45 (rodonita), é a dissolução do mineral, hidrólise do íon metálico em solução, adsorção do hidroxicomplexo via ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila da superfície ou desprotonação do hidroxicomplexo pelos grupos OH da superfície com a formação de água, adsorção do íon hidroxamato no sítio do cátion metálico e posterior adsorção de um precipitado metal-surfatante via associação de cadeias hidrocarbônicas. As figuras 3.46, 3.47 e 3.48⁽³⁹⁾ mostram a reversão da carga da rodonita na presença de íons Mn^{2+} , a resposta à flotação da rodonita e o diagrama de distribuição de espécies para uma solução de 1×10^{-4} mol/litro de Mn^{2+} .

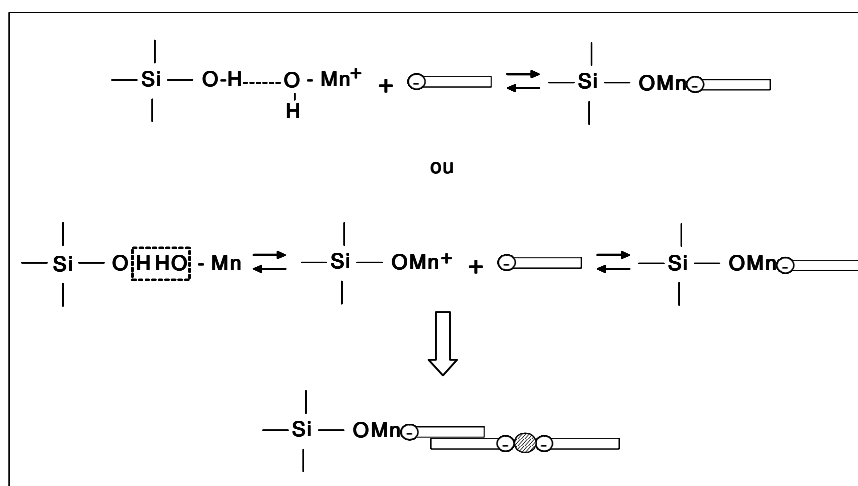


Figura 3.45. Mecanismo de adsorção proposto por Palmer et al.⁽³⁹⁾ para o sistema rodonita x hidroxamato. O mesmo mecanismo é proposto para os sistemas crisocola x hidroxamato e cromita/pirolusita x oleato.

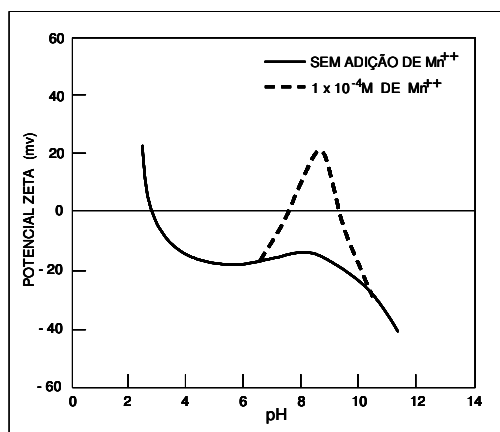


Figura 3.46. Flotação da rodonita na presença de Mn^{2+} .

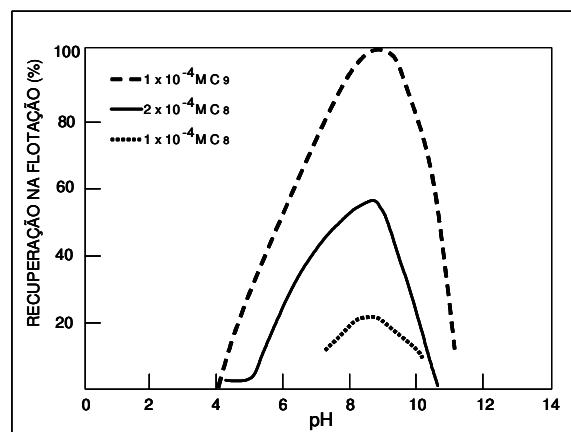


Figura 3.47. Resposta da rodonita à flotação.

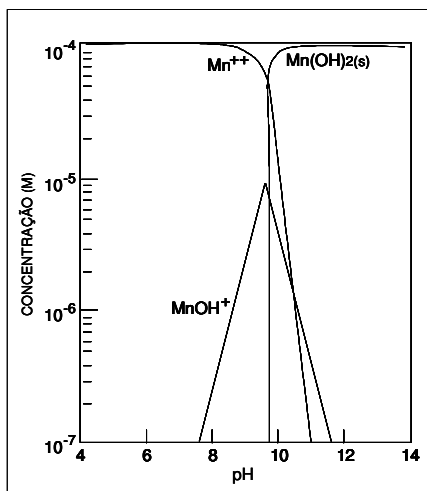
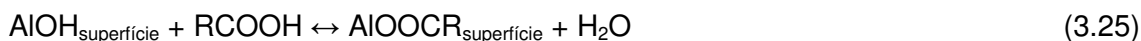


Figura 3.48. Distribuição de espécies para uma solução 10^{-4} M de Mn^{2+} .

Vijaya e colaboradores ⁽⁴⁰⁾ realizaram experimento que mostra claramente a necessidade de hidrólise do íon metálico na adsorção de oleato na superfície de sillimanita. O máximo de adsorção do oleato ocorreu em pH 7,5 e a reação de quimissorção proposta é representada a seguir.



Vijaya considerou que os prótons do ácido oléico se polarizavam em direção aos grupos hidroxila da superfície com a formação de moléculas de água. Dessa maneira os grupos superficiais OH facilitavam a desprotonação do ácido oléico facilitando sua subsequente adsorção. Em um experimento separado o ácido oléico foi adicionado em uma solução com íons Al^{3+} e mesmo após várias horas para se alcançar o equilíbrio da reação não foi encontrado oleato de alumínio precipitado. Como a diminuição do ácido oléico foi observada em um valor de pH onde o hidróxido de alumínio é formado pode-se inferir que o ácido oléico só reage na presença do hidróxido do metal.

A investigação de Soon⁽¹³⁾ no sistema espodumênio/oleato mostra dois picos na adsorção do oleato em pH 8,0 e pH 4,0 respectivamente, figura 3.49. A quimissorção do oleato nos sítios superficiais de alumínio da estrutura cristalina do espodumênio foi considerada como sendo o mecanismo responsável pelo pico primário de recuperação na flotação em pH 8,0. A adição de íons alumínio na solução em pH 8,0 não modificou a flotação enquanto que a lixiviação do espodumênio em pH 12,0 ampliou significativamente a faixa de flotação em torno de pH 8,0. Foi sugerido que, no caso da lixiviação, houve a quebra da estrutura cristalina levando a um aumento da densidade

de sítios de alumínio na superfície, e que a natureza dos novos sítios originados por lixiviação seria diferente daquela proveniente da adsorção de hidroxicomplexos a partir da solução. Deve-se comentar que provavelmente não houve adsorção de íons alumínio em pH 8,0 devido ao fato que a espécie Al^{3+} não estaria hidrolisada nesse pH. A flotação ativada, Al^{3+} , de quartzo com sulfonato cessa exatamente em pH 8,4. No pico em pH 4 a recuperação na flotação aumenta na presença de íons Fe^{3+} e Al^{3+} e esse aumento foi atribuído à adsorção de hidroxicomplexos desses cátions. A seletividade na flotação do espodumênio em relação a outros aluminossilicatos comuns em pegmatitos como muscovita, feldspatos e quartzo foi atribuída à adsorção preferencial do oleato nos sítios de Al pertencentes ao plano de clivagem {110} que estariam mais expostos na estrutura cristalina do espodumênio do que em relação aos sítios de alumínio na estrutura cristalina dos minerais citados.

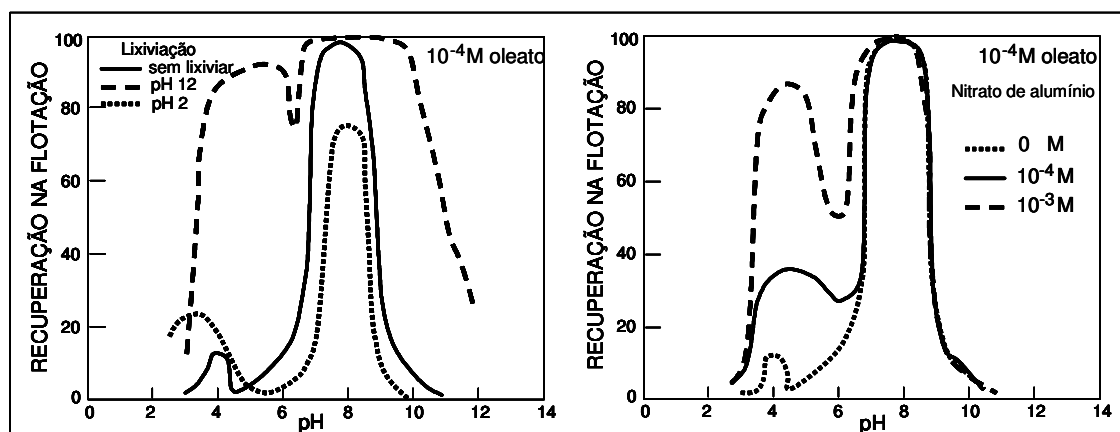
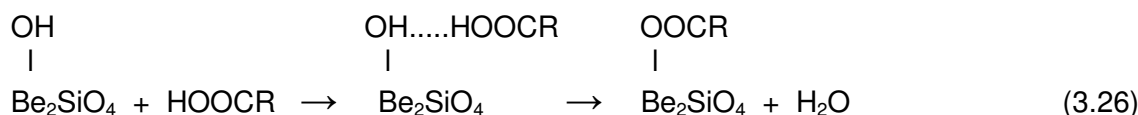
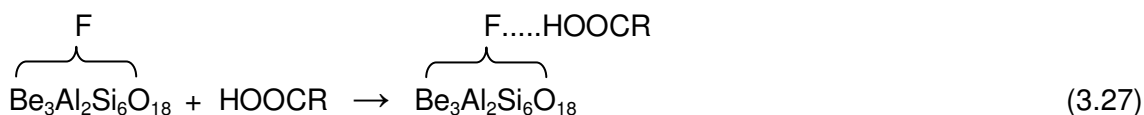


Figura 3.49. Flotação de espodumênio após lixiviação em pH 12 e na presença de nitrato de alumínio⁽¹³⁾.

Em estudo sobre a adsorção de ácido oléico na superfície de fenacita, ativada por HF, e na superfície de berilo, Peck e Wadsworth⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾ indicam o mecanismo de quimissorção em ambos os casos como responsável pela adsorção. Para a fenacita é indicado que a quimissorção ocorreu através da formação de um sal do ácido oléico no qual o cátion é o berílio conforme ilustrado pela reação a seguir.



No caso do berilo o mecanismo proposto é a troca do grupo hidroxila da superfície pelo íon flúor e formação de ponte de hidrogênio, entre o íon flúor e o hidrogênio do grupo carboxila do ácido oléico, mostrada na reação 3.27.



Um resumo do principal mecanismo de adsorção para vários minerais com coletores aniônicos é apresentado na tabela 3.3. De um total de 29 minerais, 16 são silicatos, 7 são óxidos, 5 são minerais levemente solúveis e um é sulfato. Para melhor comparação foi incluído o valor do pH do PCZ, reagente utilizado, pH ou faixa de pH onde ocorre o mecanismo de adsorção, ocorrência de ativação por cátion ou ânion e os principais testes e recursos utilizados para a determinação do mecanismo proposto para cada par mineral/reagente. Algumas observações sobre a tabela são destacadas a seguir.

- ◆ Quando o principal mecanismo de adsorção é a quimissorção, com exceção da magnesita, ele sempre ocorre em faixa de pH acima do pH do PCZ.
- ◆ A adsorção causada por forças eletrostáticas ocorre, na grande maioria das vezes, em valores de pH abaixo do pH do PCZ
- ◆ Um máximo na adsorção de oleato em pH 4 ocorre em 5 minerais, 2 silicatos e 3 óxidos. O mecanismo para esse máximo de adsorção em pH 4 é justificado de formas diferentes por diferentes autores existindo razoável concordância que a adsorção pode ser física.
- ◆ Os principais recursos utilizados, referidos pelos autores, para os estudos foram, em ordem decrescente de uso: microflotação(M.F.), infravermelho(I.V.), medidas de potencial zeta(P.Z.), isothermas de adsorção(I.A.) e diagramas de equilíbrio(D.E.).

Tabela 3.3. Principal mecanismo de adsorção para 29 minerais e coletores aniônicos.

Mineral	PCZ	Reagente	pH	Ativação	Mecanismo Adsorção	Testes e Recursos Utilizados					Referências
						P. Z.	M. F.	I. V.	I. A.	D. E.	
Quartzo	1,4 a 2,3	ácido carboxílico	11	Ca ²⁺	quimissorção		Sim				(50)
Microclina	1,7 a 2,4	oleato Na	2 a 6		Não flutua	Sim	Sim	Sim			(33)
Albita	1,9 a 2,3	oleato Na	2 a 6		Não Flutua	Sim	Sim	Sim			(33)
Muscovita	1,0 a 3,2	oleato Na	8		quimissorção	Sim	Sim				(16)
Lepidolita	1,6 a 2,6	oleato Na	9		quimissorção	Sim	Sim				(16)
Rodonita	2,8	hidroxamato K	8,5	MnOH ⁺	quimissorção	Sim	Sim	Sim		Sim	(39)
Crisocola	2,0	hidroxamato K	6	CuOH ⁺	quimissorção	Sim	Sim	Sim		Sim	(39)
Espodumênio	2,6	oleato Na	4* e 8		*fisissorção quimissorção	Sim	Sim	Sim	Sim		(13)
Augita	2,7 a 4,5	oleato	3, 8 e 11	FeOH ⁺ MgOH ⁺ CaOH ⁺	quimissorção		Sim				(34)
Fenacita	Nesosil.	ácido oléico	6,3		quimissorção		Sim	Sim			(45)
Berilo	2,7 a 3,4	sulfonato Na	< 4		fisissorção	Sim	Sim				(5)
Berilo	2,7 a 3,4	ácido oléico	> 4		não flutua		Sim				(46)
Berilo	2,7 a 3,4	ácido oléico	7	F ⁻	quimissorção		Sim	Sim			(46)
Turmalina	3,9	di/tricarboxilato Na	5 a 10		quimissorção		Sim	Sim			(42)
Granada	4,4	sulfonato Na	< 4		fisissorção	Sim	Sim				(5)
Zirconita	5,8	sulfonato Na	< 3,5/4*		*fisissorção fisissorção	Sim	Sim				(5)
Distênio	6,2 a 7,9	sulfonato Na	< 4		fisissorção	Sim	Sim				(5)
Sillimanita	5,6 a 8,0	ácido oléico	4* e 7,5		*fisissorção quimissorção	Sim		Sim	Sim	Sim	(40)
Hematita	5,0 a 6,7	ácido oléico oleato Na	7,9 e 8,8 7,8 e 7,4		quimissorção		Sim	Sim			(11)
Hematita	5,0 a 6,7	sulfato Na	< 7		fisissorção	Sim	Sim	Sim	Sim		(47)
Goethita	6,7	oleato Na	> 7		quimissorção		Sim				(29)
Corindon	6,6	carboxilato Na	4		fisissorção		Sim	Sim	Sim		(41)
Rutilo	6,7	oleato Na	> 7		quimissorção	Sim	Sim				(28)
Pirolusita	5,6 a 7,4	oleato	4* e 8,5	MnOH ⁺	*fisissorção quimissorção		Sim				(43)
Cromita	5,6 a 7,2	ácido oléico	4*, 8 e 11	FeOH ⁺ MgOH ⁺	*fisissorção quimissorção	Sim	Sim	Sim		Sim	(34)(39)
Cassiterita	2,9	carboxilato Na	6		quimissorção		Sim	Sim	Sim		(41)
Cassiterita	2,9	di/tricarboxilato Na	3 a 11		quimissorção		Sim	Sim			(42)
Calcita	5,5 a 6,0	ácidos carboxílicos	9		quimissorção		Sim	Sim		Sim	(24)
Magnesita	6,0 a 6,5	oleato sódio	6		quimissorção	Sim	Sim	Sim		Sim	(31)
Apatita	3,8 a 5,6	ácido oléico oleato	*<PCZ >PCZ		*fisissorção quimissorção			Sim			(48)
Barita	3,4	oleato			quimissorção			Sim			(48)
Fluorita	6,2	oleato Na	8		quimissorção		Sim	Sim			(32)(48)(49)
Alunita		ácido oléico	6,2 e 9,6		quimissorção						(44)

4* e *fisissorção : inferido pelo autor desta tabela.

3.3.2. Adsorção de Aminas em Silicatos

Os mecanismos de adsorção das aminas em diversos sistemas de flotação têm sido objeto de inúmeras investigações através do uso de técnicas como microflotação, medidas de ângulo de contato, medidas de potencial zeta, isotermas de adsorção, espectroscopia infravermelha, XPS e outras. Um fator marcante em praticamente todas as investigações que se referem à flotação de silicatos com aminas é a concordância da dependência do mecanismo de adsorção das aminas com o pH. O gráfico da figura 3.50 elaborado por Fuerstenau⁽⁵²⁾, para o sistema amina/quartzo, que mostra a correlação entre recuperação na flotação, ângulo de contato, potencial zeta e cobertura da superfície do quartzo em função do pH, ainda hoje é amplamente empregado para ilustrar a dependência do mecanismo de adsorção das aminas com o pH.

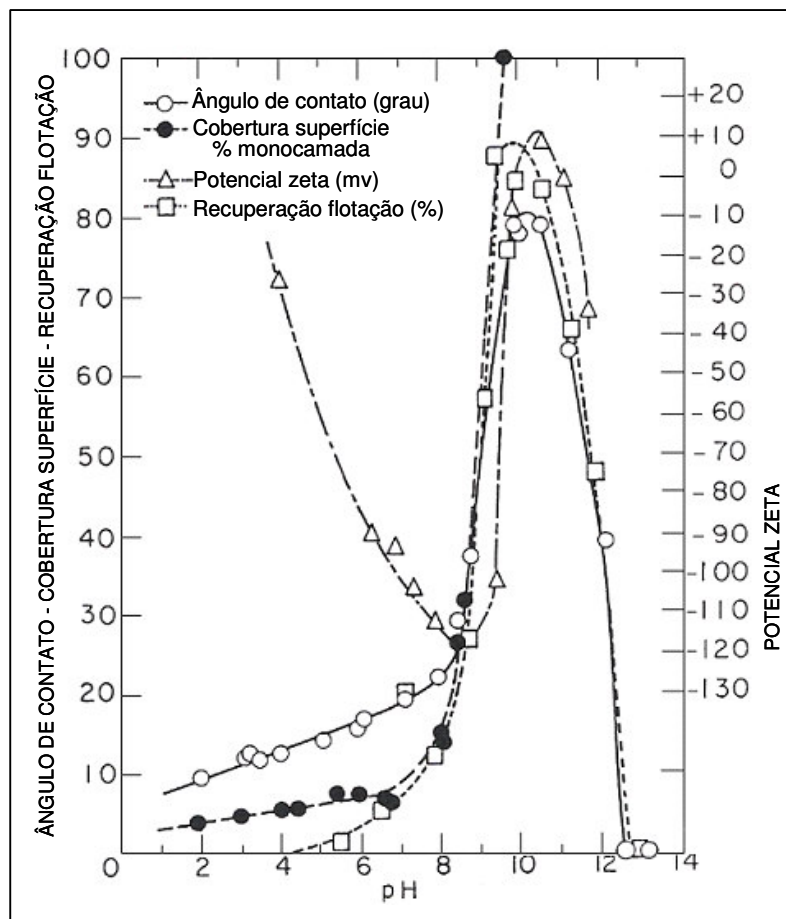


Figura 3.50. Flotação de quartzo com acetato de dodecilamina(ADA), 4×10^{-5} M.

Os estudos realizados por Gaudin e Fuerstenau ⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾ na década de 50 levaram à formulação da **teoria ou modelo da hemimicela** em analogia com o processo de formação de micelas em solução:

- ◆ com o aumento da concentração de íons ou moléculas de um surfatante em uma solução aquosa ocorre a aglomeração do surfatante pela associação das cadeias hidrocarbônicas formando agregados denominados micelas. Os grupos polares do surfatante orientam-se em direção à solução de tal maneira que as cadeias são removidas do contato com a água. A força responsável por esse fenômeno é o decréscimo da energia livre (650-750 cal/mol de CH₂) ⁽⁵⁹⁾ que ocorre com a retirada dos grupos CH₂ da água. Dessa maneira o número de íons ou moléculas em uma micela ou a concentração em que a micela se forma depende diretamente do comprimento da cadeia hidrocarbônica do surfatante.
- ◆ as hemimicelas, em analogia com as micelas em solução, são os agregados bidimensionais que se formam na interface sólido/líquido quando ocorre a adsorção(concentração) de um surfatante nessa interface.

A figura 3.51, comentada a seguir, representa genericamente a adsorção de aminas em quartzo com base no modelo da hemimicela ⁽²¹⁾⁽⁵⁹⁾. O modelo estabelece que a adsorção é causada pela atração eletrostática entre os cátions de amina e a carga negativa contrária da superfície.

Região I da figura 3.51 - 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 3.51 - 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 3.51 - 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.

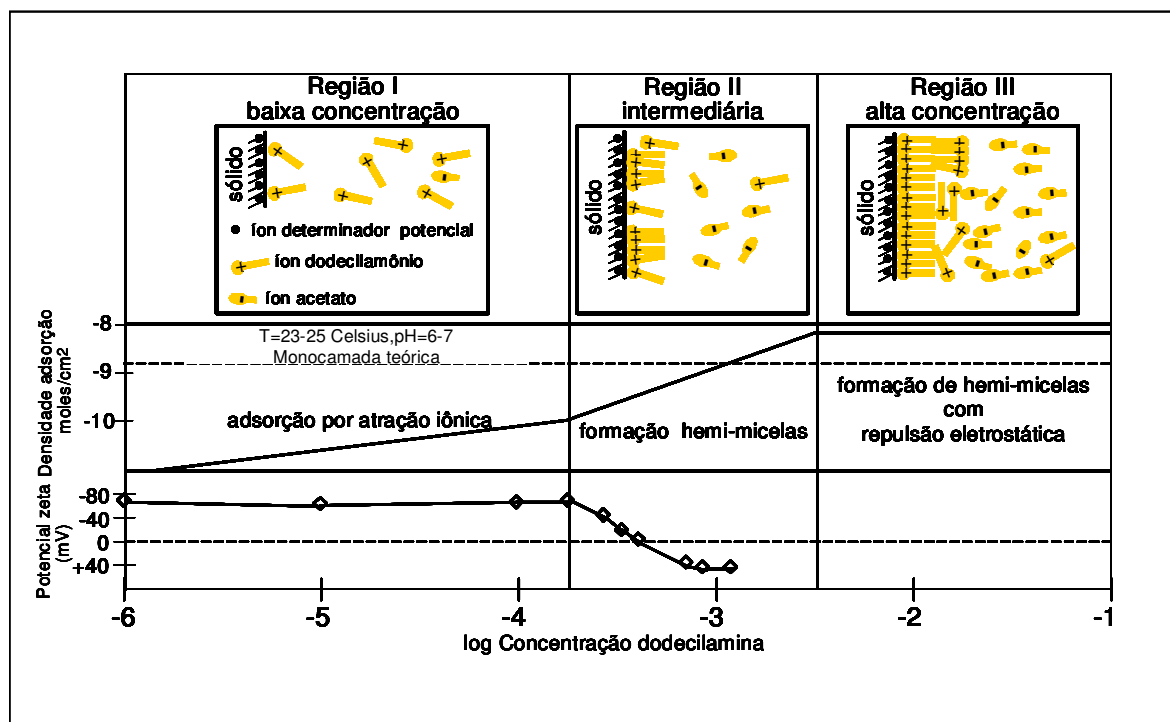


Figura 3.51 - Modelo de adsorção de Gaudin-Fuerstenau (Modelo da Hemimicela)⁽⁵⁹⁾

Cálculos que suportam o modelo das hemimicelas

- Cálculo da C_b (concentração na solução) em que a concentração de cátions (dodecilamina) na interface mineral/água (C_s) alcança a CMC⁽⁵³⁾:

$$C_s = C_b \exp(-ve\psi_i / RT), \text{ equação de Boltzman, onde} \quad (3.28)$$

v = valência dos íons, e = carga do elétron, R = constante de Boltzmann

ψ_i = potencial no plano onde os íons dodecilamina estão posicionados = $(\zeta + \psi_0)/2$

ζ = potencial zeta (experimental), ψ_0 = potencial total da dupla camada_{superfície}

Para quartzo em pH 7, $\zeta = -80$ mV(experimental) e $\psi_0 = -190$ mV $\rightarrow \psi_i = -135$ mV

Para $C_b = 1 \times 10^{-4}$ M (onde a inflexão na curva de adsorção é observada, CHC)

Tem-se $C_s = 0,020$ M que está próxima da CMC do cloreto de dodecilamina (0,013M)

➤ Cálculo da energia de transferência de grupo CH_2 da solução para a hemimicela:

$\Gamma_+ = 2rC_b \exp(-\Delta G_{\text{ads}}^0 / kT)$, versão de Grahame da isoterma de Stern, onde (3.29)
 r = raio do íon adsorvido.

A energia total de adsorção pode ser dividida em três termos:

- termo eletrostático = $ze\psi_i$ (z = valência do íon e e = carga do elétron)
- termo de interação entre grupo polar e superfície = v_{cp}
- termo de interação entre cadeias (van der Waals) = $n \Delta\omega$, n = número de grupos CH_2 e $\Delta\omega$ = energia atrativa lateral por grupo CH_2

$\Delta G_{\text{ads}}^0 = ze\psi_i + v_{\text{cp}} + n \Delta\omega$, derivando para $\ln C_b$ e usando eq. 3.28 para o (3.30)
 ponto de reversão de carga C_{pcr} onde $\psi_i = 0$ tem-se:

$\ln C_b = (\ln \Gamma_+ - \ln 2r + v_{\text{cp}} / kT) + [\Delta\omega / kT] n$ (3.31)

Y = b + a x

Considerando o termo entre parênteses constante no ponto de reversão de carga pcr (independe do tamanho da cadeia), o termo $\Delta\omega$ (interação lateral) é obtido como a inclinação da reta $\ln C_b$ versus n como mostra a figura 3.52. Em uma série homóloga de acetato de amina de C_{10} a C_{18} encontra-se $\Delta\omega = 0,97$ kT. Esse valor é semelhante à energia coesiva calculada (1 a 1,1 kT) para um grupo CH_2 de micelas em solução e tem sido usado para confirmar a hipótese básica do modelo da hemimicela.

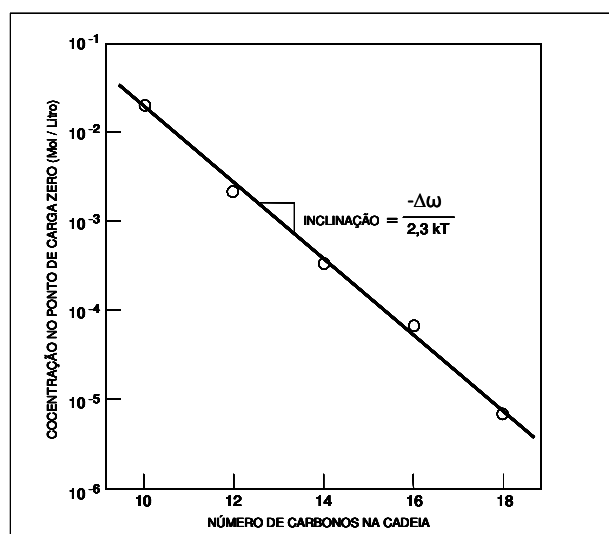


Figura 3.52. Variação da concentração de alquilamina no PCZ em função do comprimento da cadeia hidrocarbônica⁽⁵⁶⁾.

O modelo da hemimicela e alguns dados experimentais com que o mesmo foi construído são questionados por alguns pesquisadores⁽²¹⁾⁽⁵⁹⁾. Hanumantha⁽²¹⁾ questiona a validade do uso de $\Delta\omega$ para validar o modelo, tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Concentrações críticas para soluções aquosas de DA em pH 6,5⁽²¹⁾.

Número de átomos de carbono na cadeia	$\log C_{\text{sol}}^{\text{Smith}}^{(60)}$	$\log C_{\text{sat}}$	$\log C_{\text{pcr}}$	$\log C_{\text{s}}^{\text{pcr}}$
10	-3,3	0,83	-1,40	0,69
12	-4,7	-0,57	-1,89	0,20
14	-6,0	-1,87	-2,49	-0,40

Verifica-se na tabela 3.4 que para aminas com cadeia maior que 10 grupos CH_2 a $C_{\text{s}}^{\text{pcr}} > C_{\text{sat}}$ significando que essas aminas, nessa condição específica, estão na superfície do quartzo como uma fase precipitada. Assim, segundo Hamunantha Rao, a coincidência no valor de $\Delta\omega$ para a formação de hemimicelas e micelas deveria ter algum outro significado físico.

O excelente trabalho de Novich e Ring⁽⁵⁹⁾ procura mostrar que a principal deficiência do modelo de Gaudin-Fuerstenau é não especificar de forma adequada a seqüência da formação da monocamada e camada subsequente, devido á falta de aderência estrita a evidências experimentais. Foram usados dados de adsorção normalizados em relação à CMC, concentração reduzida, para cancelar os efeitos na densidade de adsorção relacionados ao tipo de surfatante, comprimento e ramificação da cadeia, o pH da solução e as diferenças das superfícies. Dados de diferentes pesquisadores foram plotados por Novich e Ring⁽⁵⁹⁾, e desta maneira verificou-se que as diversas curvas convergem para valores comuns da concentração reduzida para a formação da monocamada e alcance da CMC, 0,01 e 0,5-1 respectivamente. À formação da monocamada na concentração reduzida em 0,01 é atribuído o início da flotação. O término da flotação ocorre com a CMC.

A figura 3.53⁽⁵⁹⁾ mostra isotermas de adsorção em função da concentração reduzida para diferentes tipos de amina e valores de pH da solução e resultados de testes de flotação para o quartzo.

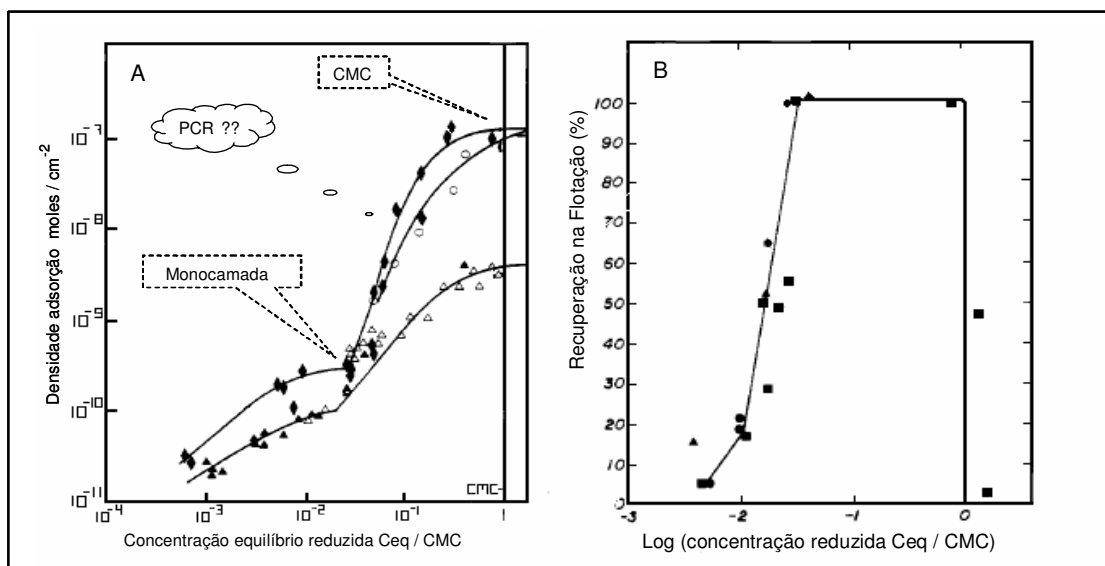


Figura 3.53. (A) Isoterma de adsorção x concentração reduzida, (o) propilamina - pH 11, (♦) hexilamina - pH 6,7/8/10, (Δ) dodecilamina - pH 6,5/7, (▲) dodecilamina - pH 6/11. (B) Flotação com dodecilamina, (▲) pH 6, (●) pH 8, (■) pH 10.

As principais conclusões da investigação de Novich e Ring são:

- ◆ a adsorção na primeira camada foi de natureza essencialmente eletrostática levando a uma população pouco densa ao se atingir a configuração de uma monocamada ($1,34\text{nm}^2/\text{molécula}$ contra $0,25\text{nm}^2/\text{molécula}$ em uma monocamada teórica);
- ◆ a área de adsorção da monocamada foi diretamente proporcional ao comprimento e forma da cadeia hidrocarbônica ($1,28\text{nm}^2/\text{molécula}$ para dodecilamina até $0,28\text{nm}^2/\text{molécula}$ para propilamina);
- ◆ após a formação da monocamada a adsorção foi realizada em multicamadas. A saturação da adsorção na “segunda camada” variou de $0,0419\text{nm}^2/\text{molécula}$, C_{12} , para $0,0013\text{nm}^2/\text{molécula}$, C_3 , contra área molecular de alquilaminas de $0,23\text{nm}^2/\text{molécula}$;
- ◆ a energia livre para a amina que está se adsorvendo é distribuída entre a neutralização da carga superficial, impedimento estérico entre as cadeias hidrocarbônicas e repulsão dos grupos polares. A condição de equilíbrio procura minimizar o impedimento estérico aumentando a área de adsorção por molécula a medida que cresce o comprimento ou o número das cadeias hidrocarbônicas;

- ◆ o termo “hemimicela” pode não ser a melhor maneira de descrever o processo de adsorção segundo Novich, pois a estrutura da camada não é simplesmente uma bicamada. É sugerido somente o termo “micelização” que indicaria somente agregação na superfície.

Smith⁽⁶⁰⁾, em um trabalho clássico, demonstra a dependência do ângulo de contato com a superfície do quartzo em diferentes concentrações de sal de DA. Os ângulos de contato são grandes (86°) em faixa de pH entre 7-8 até 11,5 e somente 36° em região de baixo pH onde a amina existe apenas como espécie iônica. Esses estudos justificaram os altos ângulos de contato como produto da coadsorção de amina molecular entre os cátions de amina iônica diminuindo a repulsão eletrostática entre as cabeças polares facilitando o processo de formação de hemimicelas

A hipótese de coadsorção de amina neutra na faixa de pH 7 a 10 é questionada por Novich, pois em pH 8 tem-se menos de 0,2% de hidrólise da amina e em pH 9,5 menos de 6%. A correlação entre a flotabilidade de quartzo e a formação de moléculas neutras de amina na região alcalina de pH foi observada por Laskowski e colaboradores⁽²³⁾ através de investigações com potencial zeta. Segundo o estudo a espécie molecular de amina precipita-se em pH alcalino quando o limite de solubilidade é excedido e forma uma dispersão coloidal típica. Essas espécies coloidais são caracterizadas por valores de PIE em torno de pH 10,6 a 11,0. Curvas de potencial zeta versus pH para minerais e bolhas na presença de aminas, na faixa de pH em que a amina forma precipitado coloidal, foram diretamente correlacionadas às curvas de potencial zeta do precipitado conforme já demonstrado nas figuras 3.32 e 3.33. Li e deBruyn⁽⁶¹⁾ mostraram que a reversão de carga do quartzo na presença de cloreto de DA ocorria em uma concentração de amina duas vezes menor em soluções básicas comparativamente com soluções ácidas e coincidia com a precipitação de amina. É interessante notar que no trabalho de Fuerstenau⁽⁵²⁾ em 1957 o potencial zeta do quartzo, em solução 4×10^{-5} de dodecilamina, foi revertido em torno do pH 10 tornando-se positivo e retorna a valor negativo em pH 11 na mesma faixa de pH em que Laskowski e colaboradores perceberam a formação do precipitado de amina.

Ao interpretar as isotermas de adsorção de íons alquilamônio em biotita, fosfato oolítico e calcita, Cases et al.⁽⁶²⁾⁽⁶³⁾⁽⁶⁴⁾ estabeleceram a **teoria da condensação bidimensional**, “condensation theory”(CT), em superfícies heterogêneas. As premissas da CT são:

- ◆ A adsorção do surfatante é devida à formação de uma ligação forte entre a parte polar da molécula e a superfície;
- ◆ A formação de regiões com lamelas, da mesma forma que o modelo das hemimicelas, é atribuída a ligações laterais na camada adsorvida;
- ◆ A formação das lamelas é delimitada pela heterogeneidade da superfície;
- ◆ O tamanho dos agregados lamelares aumenta na medida em que a concentração aumenta. A adsorção ocorre inicialmente em domínios homogêneos mais energéticos da superfície seguindo sucessivas transições de fases nos domínios menos energéticos. Quanto menor a área específica de um dado domínio homogêneo, mais energético ele é considerado.
- ◆ Os sistemas onde ocorre a condensação bidimensional podem ser considerados sistemas com fortes ligações adsorvato-adsorvente.

A idéia principal da teoria da condensação é que a inflexão na isoterma de adsorção na concentração crítica de hemimicela (CHMC) corresponde à condensação 2D do surfatante na interface. Essa fase 2D seria idêntica às micelas ou cristais hidratados 3D em $T > T_K$ ou $T < T_K$ respectivamente.

A CT é estendida para qualquer superfície real (heterogênea), assumindo que essa superfície pode ser representada como uma soma de domínios com diferentes valores específicos de concentração de saturação 2D (C_{2D}). Em função da afinidade específica com o surfatante esses domínios são sucessivamente preenchidos gerando vários patamares na isoterma. Esses patamares foram observados por Cases nas isotermas de adsorção de cloreto de DA em biotita⁽⁶²⁾, figura 3.54 .

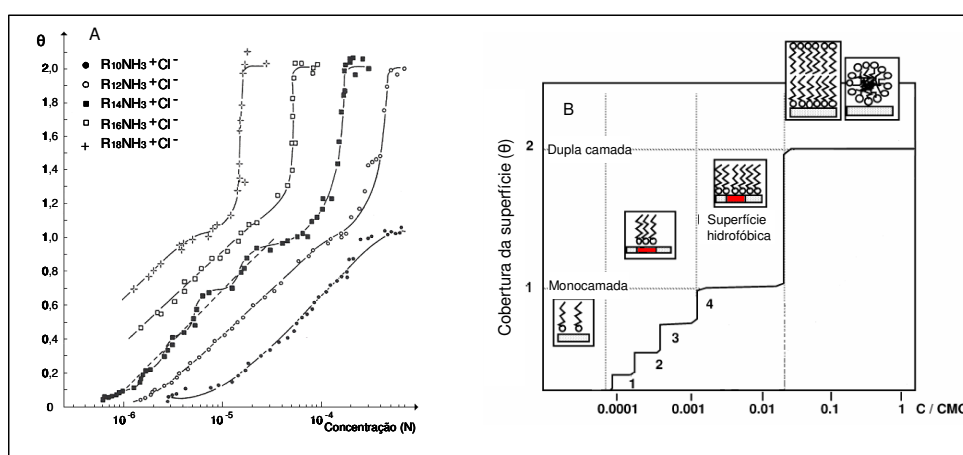


Figura 3.54. (A) Isotermas de adsorção de cloretos de alquilamina de diferentes comprimentos de cadeia na biotita em pH 5,5 e 25°C. Adsorção x log (concentração) (B) Modelo de isoterma de adsorção na teoria da condensação⁽⁶²⁾.

A teoria da condensação considera que um aumento na concentração da solução, imediatamente posterior ao ponto de inflexão, leva à formação da dupla camada através da interação cadeia-cadeia gerando um degrau vertical na isoterma de adsorção. Depois desse passo ocorre a saturação 3D na solução.

Fórmulas associadas a este modelo

A teoria da condensação (CT) leva em consideração a possibilidade da condensação 2D-3D, descrevendo a adsorção pela isoterma de Cases-Mutaftschiev.

$$kT \ln (C_b / C_{ref}) = (v_0 - v_a) - [(\omega/2)(1-2\theta)] + kT \ln [\theta/(1-\theta)] \quad , \quad \text{onde} \quad (3.32)$$

$\theta = [SA] / [S_T] =$ cobertura da superfície

$[SA] =$ concentração do adsorbato nos sítios da superfície

$[S_T] =$ concentração máxima de sítios da superfície

$C_b =$ concentração de equilíbrio da solução para uma dada cobertura da superfície θ

$C_{ref} =$ concentração de saturação para a fase de referência

$v_a =$ potencial de interação entre cabeça polar e sítio na superfície e pode ser:

- v_{HG} (ligação química ou ponte de hidrogênio)
- eletrostático ($ze\psi_i$)

$v_0 =$ potencial de interação da cabeça polar na fase de referência

$\omega =$ soma das interações laterais por molécula na camada adsorvida para $\theta = 1$

- ◆ fase de referência: micelas em equilíbrio com monômeros ou cristal hidratado para $T > T_K$ ou $T < T_K$, respectivamente
- ◆ cristal hidratado: estrutura lamelar, com os grupos polares orientados ao longo da interface com a água. O arranjo é tal que as cadeias hidrocarbônicas estão perpendiculares à interface e cada camada tem a espessura aproximada de duas cadeias hidrocarbônicas com o espaço entre camadas ocupado principalmente por água e íons contrários, figura 3.34(B).

O parâmetro ω na equação 3.32 pode ser aproximado por:

$$\omega = n \Delta\omega - \omega_{rep} \quad , \quad \text{onde} \quad (3.33)$$

$n \Delta\omega \rightarrow n =$ número de grupos CH_2 e $\Delta\omega =$ energia atrativa lateral por grupo CH_2

$\omega_{rep} =$ energia de repulsão entre cabeças polares

Para um surfatante com mais de nove carbonos na cadeia, as interações laterais ω são maiores que o valor crítico de ligações laterais $4kT$. Nesse caso a equação 3.32 transforma-se na equação de Frumkin-Fowler para a isoterma de condensação 2D de

um adsorvente em uma superfície homogênea que é mostrada na figura 3.55. A inflexão abrupta na isoterma corresponde à condição representada pela equação abaixo.

$$kT \ln (C_b^* / C_{ref}) = (v_0 - v_a) , \quad \text{onde} \quad (3.34)$$

C_b^* é a concentração crítica na solução que pode ser expressa por:

$$kT \ln C_b^* = (- n \Delta\omega_{CH_2} / 2) - v_a + (\omega_{rep} / 2) + \text{constante} \quad (3.35)$$

Verifica-se da equação 3.35 que aumentando a interação hidrofóbica (primeiro termo) e aumentando a ligação com o adsorvente (segundo termo) a concentração crítica diminui.

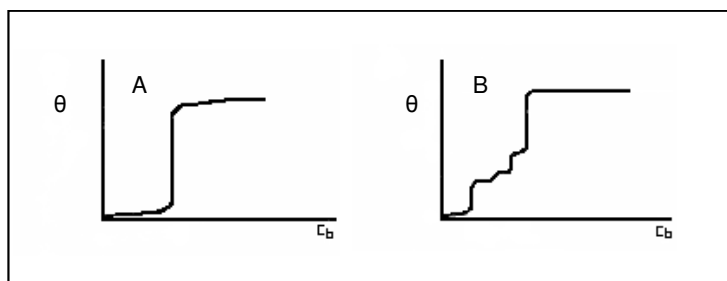


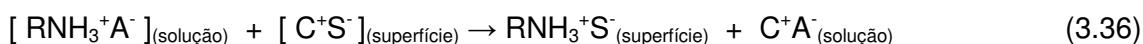
Figura 3.55. Isoterma Frumkin (A) superfície homogênea (B) superfície heterogênea

A vantagem da teoria da condensação é sua generalidade. Ela diferencia os casos em que $T > T_K$ e $T < T_K$ e considera as interações adsorvente-adsorvato e adsorvato-adsorvato além da possibilidade de condensação na superfície. A CT inclui a HM como o caso específico de uma superfície homogênea, $T > T_K$, e interações adsorvente-adsorvato puramente eletrostáticas. A CT classifica a afinidade do surfatante iônico com a superfície como forte se uma cobertura em monocamada é alcançada em concentração muito menor que a CMC. Nesse caso, independentemente do ponto Kraft, é previsto que porções espessas de monocamada com empacotamento “tipo cristalino” são formadas primeiro seguindo-se a possibilidade de formação de camadas duplas. Como as relações de concentração descritas são válidas para a adsorção de alquilaminas primárias no quartzo, pressupõe-se que as aminas são fortemente adsorvidas nos silicatos. Da mesma forma que a teoria HM a CT não leva em consideração a possibilidade de precipitação de amina molecular em solução e o efeito do íon contrário do surfatante.

Outro ponto que parece ser importante na adsorção de surfatantes catiônicos é a **afinidade do íon contrário com o grupo polar da amina** e a possibilidade de adsorção desses íons na superfície do mineral⁽⁶⁵⁾⁽⁶⁶⁾⁽⁶⁷⁾⁽⁶⁸⁾. Estudo de adsorção de sais de elementos alógenos como Cl⁻, Br⁻ e I⁻ e hexadeciltrimetilamina (CTA) na superfície de mica ⁽⁶⁸⁾ indicou que a formação da primeira camada ocorre em dois passos distintos:

- ◆ uma adsorção inicial do dipolo “cátion-íon contrário negativo” na superfície negativa da mica até próximo à saturação de monocamada
- ◆ a dessorção, dos íons da superfície da mica (K⁺, Cs⁺, ou Ca⁺) e de íons alógenos, da superfície. Esses íons com carga oposta (metal e halogênio) formam pares iônicos que se difundem para fora da região dos grupos de cabeças polares e através da camada hidrofóbica até o interior da solução, deixando para trás os grupos de cabeças polares que agora estão ligados à superfície mais fortemente por ligações coulômbicas (iônicas) ao invés de ligações dipolares.

No caso dos íons Br⁻ e I⁻, maiores e menos hidratados, constatou-se que a adsorção de amina foi menor que no caso do íon Cl⁻. Uma vez que a energia de ligação desses íons ao CTA⁺ segue a ordem I⁻ >> Br⁻ >> Cl⁻, pode-se concluir que no caso em questão a coadsorção do íon contrário afeta (diminui) a adsorção da amina na mica. A reação da equação 13 ilustra o papel desses íons contrários na adsorção.



Estudos anteriores foram feitos tanto para sais alógenos quanto acetato sem distinguir o efeito do íon contrário. O efeito de íons contrários é levado em consideração pela **teoria da admicela (AT)**⁽⁶⁹⁾. A premissa básica da AT sugere que ao se atingir uma concentração crítica, o surfatante com os íons contrários agregam-se em porções específicas da superfície, devido à heterogeneidade da superfície, em camadas duplas incompletas (micelas planas) que são denominadas admicelas. Existe estudo⁽⁶⁸⁾ que mostra a formação de agregados de forma camada dupla em solução de CTA⁺Br, porém estudo de Hayes e Schwartz⁽⁷⁰⁾ demonstra que a adsorção de C₁₈TA⁺Br na mica ocorre predominantemente sob a forma de monômeros.

Hanumantha et al⁽⁷¹⁾⁽⁷²⁾⁽⁷³⁾⁽⁷⁴⁾ realizaram extenso estudo com testes de microflotação, determinação de potencial zeta, espectroscopia infravermelha, XPS e outros para o

sistema quartzo e albita e sugerem um novo mecanismo para a adsorção de amina em silicatos. Esse mecanismo, em pH 6,0 a 7,0, propõe que **a amina é inicialmente ligada por ponte de hidrogênio aos grupos silanol na superfície seguindo-se a condensação 2D e posteriormente um precipitado 3D é formado**. A influência do íon contrário neste mecanismo é relevante. Os resultados de microflotação obtidos para dodecilamina são mostrados na figura 3.56 (figura elaborada com base em Vidyadhar⁽⁸⁷⁾⁽⁸⁸⁾). Verifica-se que os resultados para o quartzo são independentes da natureza do íon contrário, enquanto que para a albita os resultados com o íon acetato levaram a maiores valores de recuperação. Resultados de espectroscopia e potencial zeta indicaram um efeito pronunciado do íon contrário acetato na adsorção da amina.

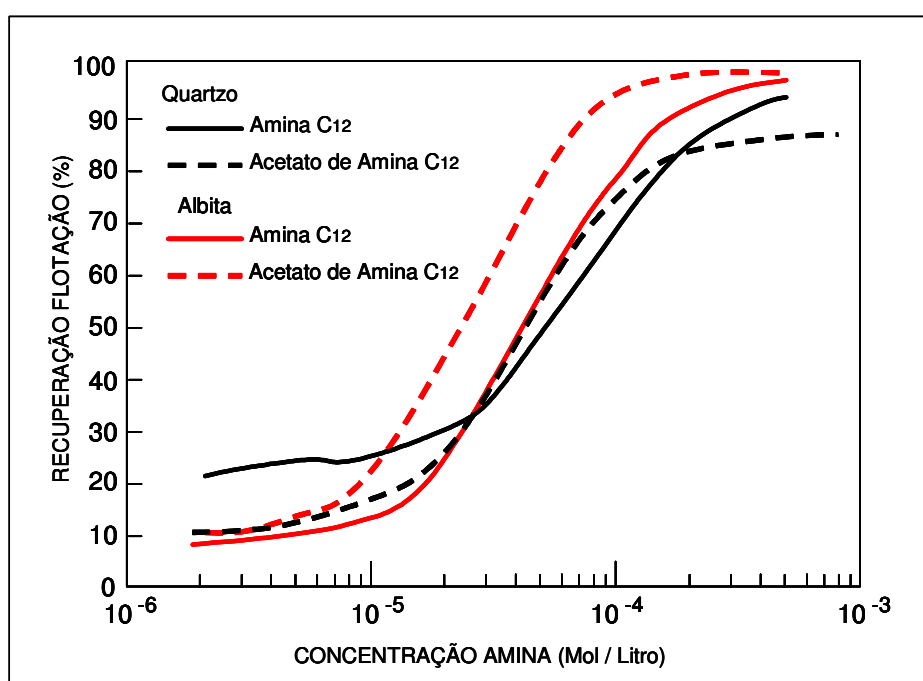


Figura 3.56. Flotação de quartzo e albita com dodecilamina, pH 6,0-7,0

Quando se compara o potencial zeta para o quartzo com a adsorção das aminas, figura 3.57, verifica-se que o potencial zeta na presença de solução de acetato de amina é menor que no caso do sal de cloro, particularmente nas regiões de concentração de amina em solução intermediária e elevada. Esse fato foi atribuído à uma menor adsorção de amina na presença de íons acetato. É afirmado que nessas regiões são adsorvidas moléculas neutras na primeira monocamada e precipitados da solução (confirmado por FTIR/XPS) e a presença de íons acetato na dupla camada inibe a formação de moléculas neutras. O aumento do potencial zeta nessa situação é atribuído à precipitação de amina molecular. O fato de que o potencial zeta positivo de

precipitados coloidais cresce com o aumento da concentração de amina em solução, Laskowski et al. ⁽²³⁾, foi usado como argumento complementar. Ressaltamos que o estudo de Laskowski aplica-se à faixa de pH básico, 10,0 a 11,0 e que a hidrólise das aminas na faixa de pH do estudo é praticamente nula, pelo menos em solução.

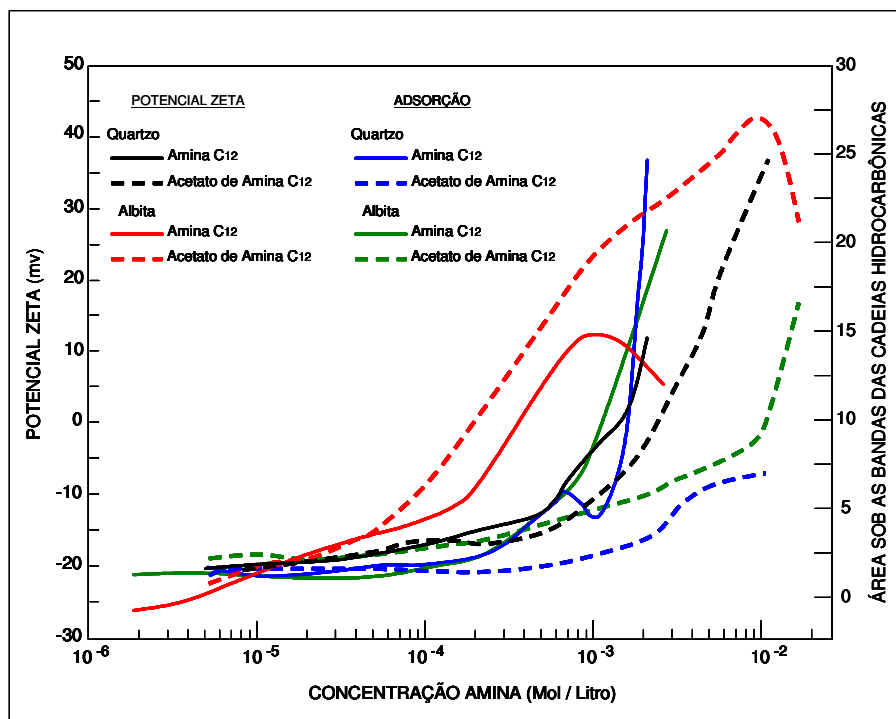


Figura 3.57. Potencial zeta em função da concentração e adsorção de amina⁽⁷¹⁾.

O comportamento contrário ao do quartzo para as curvas da albita em valores maiores que o pcr é explicado pela heterogeneidade da superfície da albita que determinaria valores relativos de potencial e adsorção diferenciados em função das características diferentes do estado de dissociação em cada porção (patches) da superfície.

Nos estudos de infravermelho por refletância difusa é mostrada uma banda de amina molecular somente para amina no quartzo e não para o acetato de amina e nem para a albita. Justifica-se tal fato por uma irregularidade e é feita referência a outro estudo que mostrou o aparecimento da banda de amina molecular ⁽⁷⁴⁾. Uma banda estrutural larga, na figura 3.58A, centrada em $3250-3000\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao hidrogênio ligado em $\nu_s(\text{N}^+-\text{H})$, $\nu_s(\text{O}-\text{H})$ e $\nu_s(\text{N}-\text{H})$. Avaliando-se para o quartzo, essa banda está centrada em 3250 cm^{-1} em baixa C_b e 3000 cm^{-1} em alta C_b . No caso da albita a posição dessa banda em 3120 cm^{-1} é constante em concentrações abaixo de um determinado valor crítico e após esse valor a posição muda abruptamente em direção ao lado vermelho

do espectro. Considera-se que é bem estabelecido que uma mudança para o vermelho do modo de alongamento de H-ligado indica o fortalecimento da ligação do H-. Ressalta-se que este fato ocorre em C_b correspondente à inflexão das curvas de adsorção e potencial zeta. Em todos os espectros gerados no trabalho é observada a banda negativa 3745 cm^{-1} correspondente aos grupos silanol livres da superfície, $\nu(\text{SiO-H})$. Como os espectros das amostras foram gravados em relação ao pó do mineral inicial, é sugerido que a intensidade negativa, figura 3.58, significa que os grupos silanol interagem com a amina adsorvida e que essa interação é uma ligação de ponte de hidrogênio (H-) entre um próton do grupo polar catiônico da amina e o oxigênio do silanol(SiOH). O fortalecimento da ligação H- coincidindo com o aumento da adsorção da amina e um decréscimo gradual na frequência $\nu(\text{CH}_2)$ mostrando maior ordenação das cadeias, indicam a formação da precipitação 2D da amina molecular, cuja presença foi indicada pelo espectro XPS.

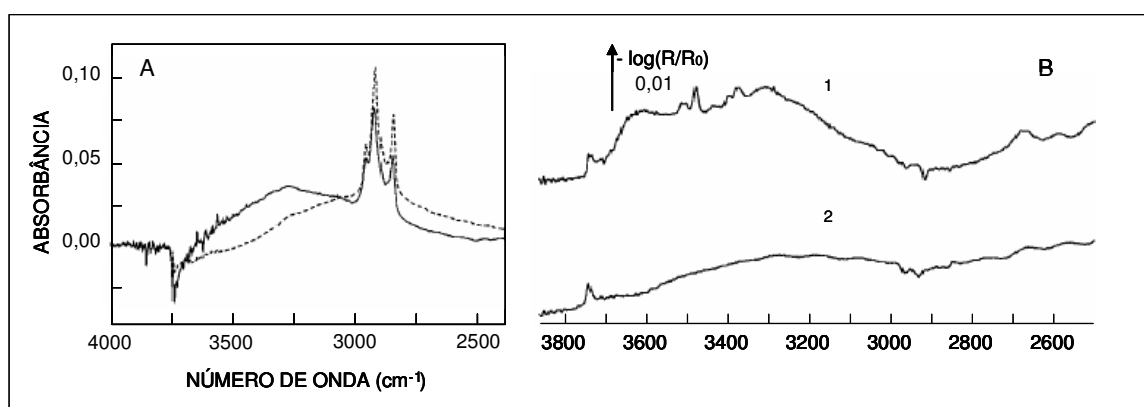


Figura 3.58. (B) Espectro quartzo inicial,1, e tratado em solução de HCl, 2. (A) Espectro do quartzo tratado com DA 2×10^{-4} M, linha sólida, e 5×10^{-4} M, linha pontilhada⁽²¹⁾.

Os resultados dos estudos de XPS⁽⁷¹⁾⁽⁷²⁾⁽⁷³⁾ mostraram o aparecimento do sinal N(1s) do grupo da amina e um aumento de intensidade do sinal do pico C(1s) correspondente à adsorção da amina e um decréscimo simultâneo das intensidades dos picos do Si e O do quartzo. No caso da albita foi observado também uma diminuição da intensidade do sinal do Al e Na. A figura 3.59A⁽⁷¹⁾ mostra o espectro N(1s) do quartzo tratado com dodecilamina(DA) e acetato de dodecilamina(ACDA). A figura 3.59B mostra situação similar para a albita.

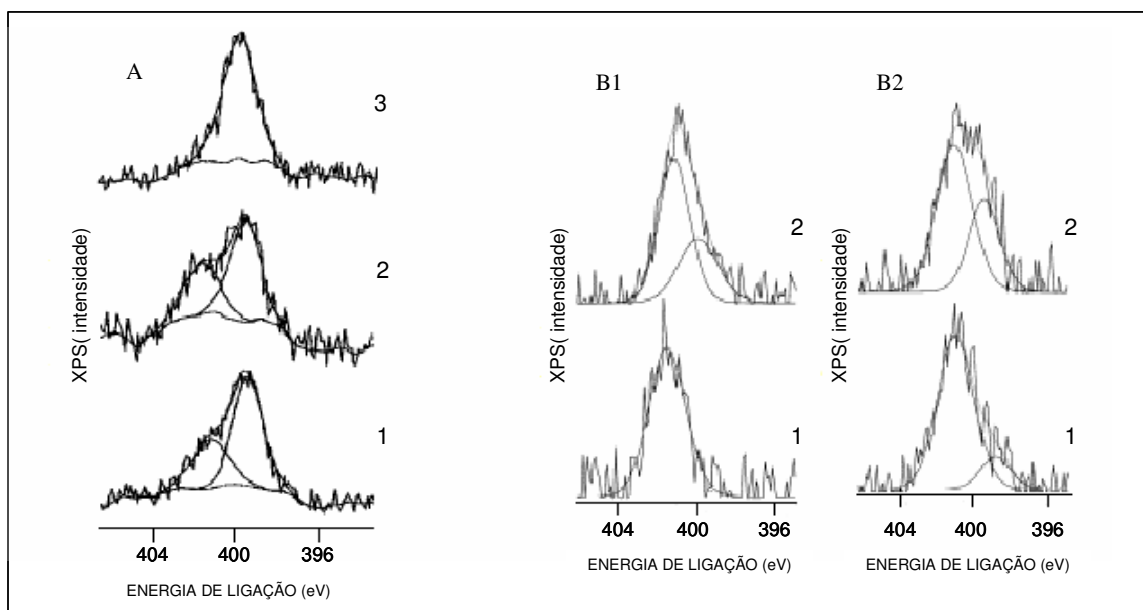
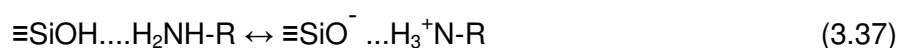


Figura 3.59. (A) XPS N(1s) do quartzo, (1) 2×10^{-4} M → concentração CHC » 2 picos 399,5 e 401,6 eV, DA, (2) 2×10^{-4} M → concentração CHC » 2 picos 399,8 e 402,0 eV, Acet. DA, (3) 4×10^{-5} M → concentração menor que a CHC » espectro com 1 pico em 400,1 eV, Acet. DA. (B) XPS N(1s) da Albite condicionado com ACDA 4×10^{-5} M (B1) e DA 2×10^{-4} M (B2)

Considera-se que a adsorção da amina nos grupos silanol pode ser atribuída a:

- ◆ grupo amina ligado pelo H ao silanol da superfície (picos ~399 e ~402)



O equilíbrio mostrado pela reação acima existiria na interface uma vez que amina molecular aparece na superfície na CHC.

- ◆ formação do grupo amônio devido à transferência de carga na forte ligação do H entre o nitrogênio do grupo amina e o grupo silanol (picos 400,1 e 400,1 para quartzo e albite respectivamente em concentrações menores que a CHC)



As ligações NH...O são mais fracas que as ligações N...HO e a capacidade de doar prótons dos grupos superficiais silanol é maior que a de receber prótons na ligação de H com uma molécula de água, assim como com o par ácido acético/íon acetato. Desta maneira a transição das espécies na equação 3.38 para as espécies na equação 3.37 devem ser acompanhadas pelo deslocamento para o vermelho da banda no infravermelho da ligação “H-ligado” o que realmente acontece na CHC.

Estudos de espectroscopia infravermelha por absorção via reflexão foram realizados com o objetivo de se compreender a estrutura da amina adsorvida no quartzo e albita no tocante à orientação espacial de moléculas e camadas.

As conclusões deste estudo foram:

- ◆ Na região onde $C_b < CHC$, as espécies adsorvidas estão totalmente desordenadas
- ◆ Na região onde $C_b > CHC$, as espécies adsorvidas estão altamente ordenadas e empacotadas e adotam a estrutura da fase sólida (amina) na qual as cadeias hidrocarbônicas estão inclinadas de 33° em relação à superfície enquanto que a orientação dos grupos polares, ligados pelo H, é tal que seus TDMs (momentos de dipolo de transição) estão preferencialmente perpendiculares à superfície.

Hanumantha⁽⁷¹⁾ propõe o mecanismo ilustrado na figura 3.60 para a adsorção de aminas em silicatos. O mecanismo é denominado precipitação 2D/3D.

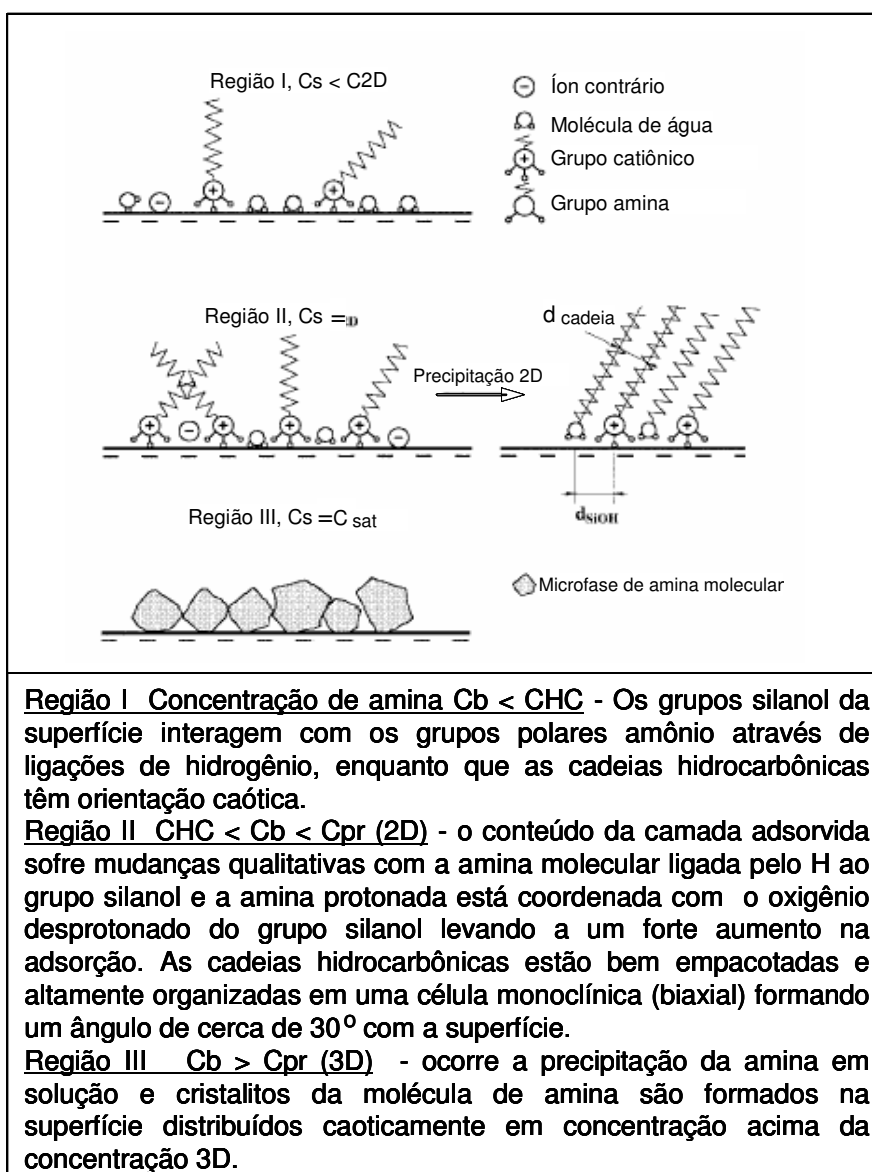


Figura 3.60 - Adsorção de acordo com o modelo de precipitação 2D/3D⁽⁷¹⁾.

3.3.3 Adsorção de Misturas de Coletores em Silicatos

Apesar da prática industrial na flotação já considerar a mistura de óleos como “extensores” há mais de 70 anos⁽⁵³⁾, somente na década de 60 começam a surgir estudos detalhados sobre interações entre reagentes na flotação. Em 1962 Fuerstenau e Yamada⁽⁷⁵⁾ mostram o aumento da recuperação na flotação de córindon com dodecilsulfato de sódio ao se adicionar decil álcool, figura 3.61B⁽⁷⁵⁾, e em 1963

Smith⁽⁶⁰⁾ mostra a coadsorção de moléculas de álcool em quartzo na presença de dodecilamina, figura 3.61A⁽⁶⁰⁾. Nesse mesmo ano, 1963, Buckenham⁽⁷⁶⁾ publica trabalho que considera como promissora para a flotação a possibilidade de se misturar surfatantes catiônicos e aniônicos. Em 1966 Lai⁽⁷⁷⁾ estuda a flotação de berilo, espodumênio e quartzo com dodecilsulfato e dodecil álcool concluindo que é possível separar o berilo dos outros dois minerais em faixa ácida de pH. Após o trabalho de Lai seguem algumas poucas publicações nos anos 70 de Smith⁽⁷⁸⁾ e Wrobel⁽⁷⁹⁾⁽⁸⁰⁾ com enfoque dirigido para coletores anfotéricos e que considera a interação desses coletores com óxidos e silicatos. Em 1986 surge o livro intitulado “Phenomena in Mixed Surfactant Systems” com uma grande contribuição de Scamehorn⁽⁸¹⁾ e que passa a ser uma das principais referências nesse assunto. Durante toda a década de 90 Fu e Somasundaram⁽⁸²⁾⁽⁸³⁾, Huang e Somasundaram⁽⁸⁴⁾⁽⁸⁵⁾, publicam vários trabalhos relacionados à adsorção de misturas de coletores na interface alumina-água. Hanumantha, Vidyadhar e Forssberg⁽⁸⁶⁾⁽⁸⁷⁾⁽⁸⁸⁾⁽⁸⁹⁾ desenvolvem estudos com alguns silicatos, coletores anfotéricos e misturas de coletores no início dos anos 2000.

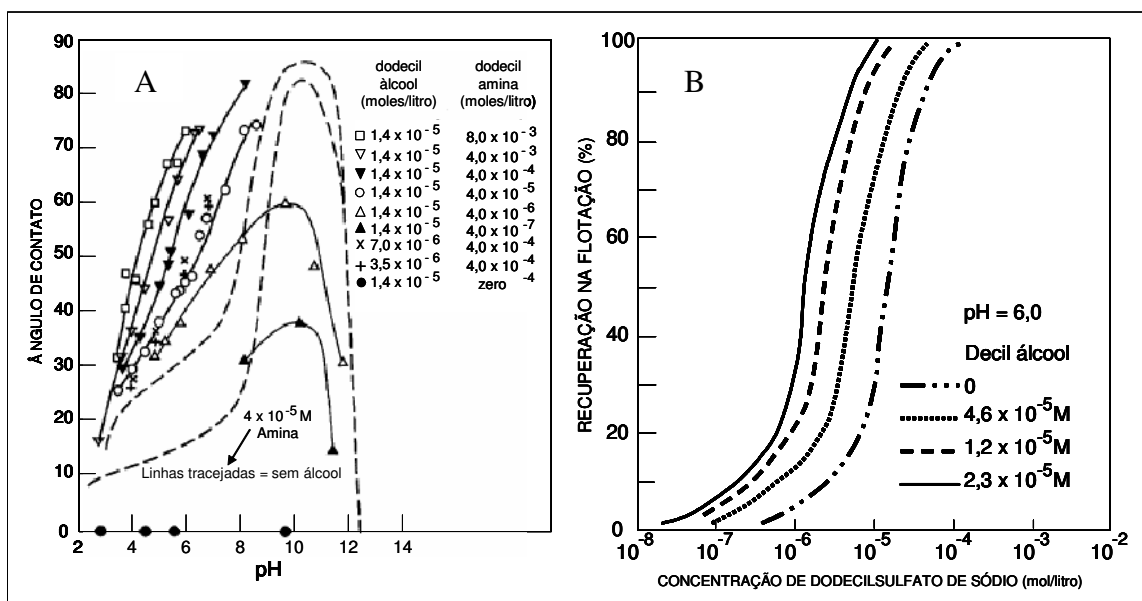


Figura 3.61. (A) Ângulos de contato no quartzo com diferentes concentrações de dodecilamina e dodecilalcohol. (B) Recuperação na flotação de córdon com dodecilsulfato de sódio em diferentes concentrações de decil álcool.

A mistura de diferentes surfatantes freqüentemente leva a um sinergismo de seus efeitos nas propriedades do sistema que se investiga. Esse fato é geralmente atribuído ao impacto que a mistura gera na concentração micelar crítica (CMC) e tensão

interfacial (TI) que são significativamente menores que a CMC e TI de cada um dos reagentes considerados isoladamente. Goralczyk⁽⁹⁰⁾ mostra que a diminuição da tensão interfacial(líquido/ar) é dependente da fração molar de cada componente e o maior abaixamento da tensão interfacial é alcançado quando se têm frações equimolares como pode ser visto na figura 3.62⁽⁹⁰⁾.

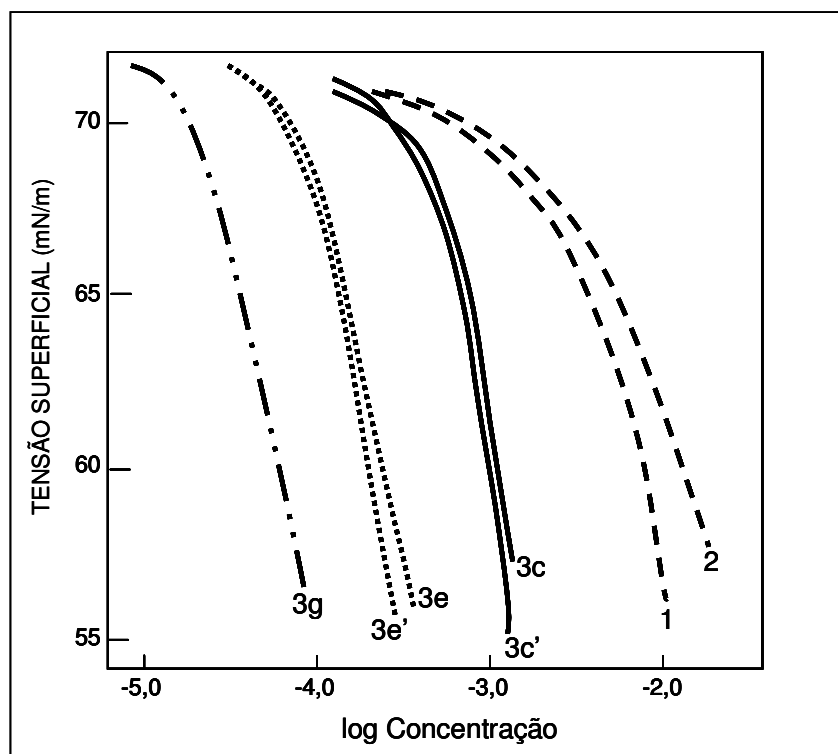


Figura 3.62. Influência da mistura de surfatante aniônico e catiônico na tensão superficial da interface líquido/ar. (1) $R_{10}SO_3Na$, (2) $R_{10}P_yCl$, (3) $R_{10}SO_3Na + R_{10}P_yCl$: $c = 1/100$, $c' = 100/1$, $e = 1/10$, $e' = 10/1$, $g = 1/1$.

Somasundaran e Fu⁽⁸²⁾ mostram que a adsorção de decilbenzenosulfonato de sódio na superfície de alumina na presença de álcool é influenciada principalmente pelo comprimento da cadeia do álcool, figura 3.63⁽⁸²⁾. Para álcool de cadeia curta, propanol, a adsorção de sulfonato decresce e esse fato é explicado pelo aumento da solubilidade do sulfonato na mistura água/propanol. Observou-se que precipitado do sulfonato, ao se exceder o limite de solubilidade em soluções com altas concentrações desse reagente, era solubilizado ao se adicionar propanol. Com álcoois de cadeia maior, pentanol e decanol, a adsorção de sulfonato cresceu e foi maior com o decanol indicando que deve existir um valor crítico para o comprimento da cadeia no qual a adsorção aumenta.

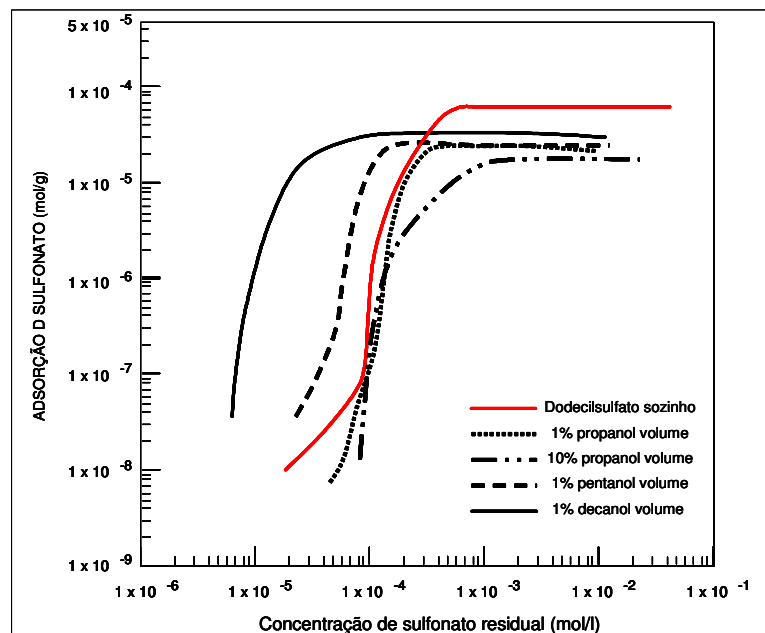


Figura 3.63. Adsorção de sulfonato em alumina na presença de álcool.

Somasundaran considerou que a adsorção nesse sistema foi regulada pelos seguintes fatores:

- ◆ interações eletrostáticas entre os íons sulfonato e os sítios carregados da superfície;
- ◆ interações hidrofóbicas entre o sulfonato adsorvido e entre o sulfonato e álcool;
- ◆ mudanças no poder de solvente do álcool;
- ◆ isolamento dos grupos polares do sulfonato pela coadsorção dos grupos não iônicos do álcool.

Resultados semelhantes ao do estudo anterior foram obtidos com a mistura de octilbenzenosulfonato de sódio e o surfatante não iônico dodeciloheptaetoxietil álcool⁽⁸³⁾. Huang e Somasundaran estudaram as interações entre um surfatante catiônico, cloreto de tetradeciltrimetilamonio (TTAC), e outro não iônico, pentadeciletoxinonilfenol (NP15), tanto no processo de adsorção⁽⁸⁴⁾ quanto de dessorção⁽⁸⁵⁾ da superfície de alumina. Os resultados indicaram que o NP15 somente se adsorve na presença de TTAC e que a adsorção de TTAC foi aumentada, sendo esse aumento atribuído às interações entre os grupos polares catiônico e não iônico levando à diminuição da repulsão entre os grupos catiônicos. Esta conclusão foi suportada por isotermas de adsorção e medidas de potencial zeta, figura 3.64⁽⁸⁴⁾, que mostram o deslocamento do PRC e abaixamento dos valores de potencial zeta ao se

aumentar a proporção de NP15 na mistura. Verificou-se também que a adsorção foi função da forma de adição dos surfatantes, adição de forma isolada ou mistura prévia.

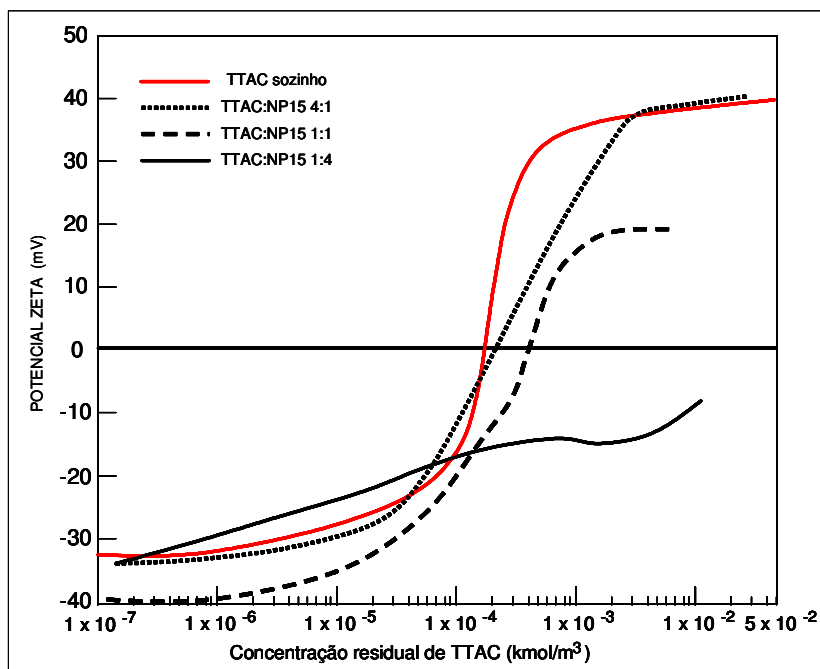


Figura 3.64. Potencial Zeta das partículas de alumina em função de diferentes proporções de TTAC e NP15 em pH 10.

Os cálculos associados à interação de surfatantes em misturas são controversos⁽⁸⁴⁾⁽⁹⁰⁾. Alguns pesquisadores seguem o modelo de soluções regulares porém modelos modificados têm sido sugeridos. De qualquer forma a interação entre os surfatantes é expressa pelo fator β cujos valores usuais, em função da natureza do sistema, são mostrados na tabela 3.5. Os resultados obtidos nos estudos de Somasundaran et al.⁽⁸³⁾ e Huang et al.⁽⁸⁴⁾ parecem estar em concordância com esses valores usuais indicando associações moleculares menos intensas para o sistema catiônico/não iônico em relação ao sistema aniônico/não iônico.

Tabela 3.5. Valores usuais para o parâmetro de interação β ⁽⁸³⁾⁽⁸⁴⁾⁽⁹⁰⁾

Natureza do Sistema	Valor aproximado do fator β	Huang/Somasundaran	Somasundaram/Fu
catiônico/aniônico	-25		
aniônico/não iônico	-5 a -2	-3,5	
catiônico/não iônico	?		-1,5
catiônico/catiônico	-0,2		

Os valores obtidos estão também em concordância com Scamehorn⁽⁸¹⁾ que afirma que a atração em sistemas de misturas de reagentes cresce na seguinte ordem: catiônico/não iônico, aniônico/não iônico e catiônico/aniônico. Stosch⁽⁹¹⁾, estudando filmes mistos na interface água/ar, verificou interação significativa em filmes contendo ácido octadecanóico(AO) e octadecilamina(ODA) com a máxima interação ocorrendo em proporção molar de 1/3 de AO/ODA. Essa interação é atribuída a uma combinação de forças eletrostáticas repulsivas e atrativas entre os grupos polares e forças de van der Waals entre as cadeias hidrocarbônicas predominando as forças atrativas sobre as repulsivas. O mecanismo proposto para a interação é uma reação ácido-base com troca de prótons entre os grupos funcionais adjacentes carboxílico/amina, como ilustrado pela equação 3.38.



Ebeltoft⁽⁹²⁾ relata dois outros estudos sobre a interação de ácido butanóico/butilamina e ácido hexanóico/hexilamina onde a proporção molar 1/3 foi verificada e quando essa proporção foi excedida ocorreu a precipitação de carboxilato de amônio. Não foram encontrados estudos mostrando se essa relação também é favorecida no caso de adsorção de ácidos carboxílicos e aminas em alguma interface líquido/sólido. No estudo de Vidyadhar⁽⁸⁹⁾ no sistema feldspato/quartzo com diamina/sulfonato e diamina/oleato, foi claramente demonstrado que até a fração molar 1/1 de diamina/sulfonato obteve-se uma boa resposta na flotação desses minerais e que se excedendo a fração 1/2 é formado um precipitado de diamina-sulfonato com a conseqüente diminuição da flotabilidade como é ilustrado na figura 3.65⁽²¹⁾. O oleato não teria formado complexo com a diamina uma vez que está totalmente não dissociado no pH em que foi realizado o estudo (pH 2,0).

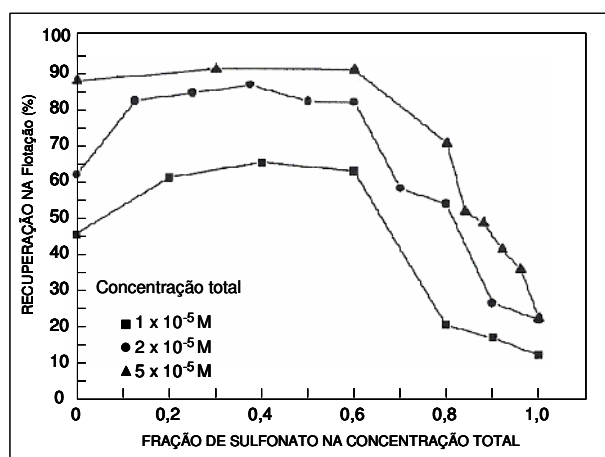


Figura 3.65. Relação entre recuperação e proporção diamina/sulfonato.

Vidyadhar⁽⁸⁷⁾⁽⁸⁸⁾ mostrou o aumento da adsorção da amina na superfície de quartzo e feldspato na presença de álcoois. Espectroscopia infravermelha indicou que a coadsorção de álcoois e aminas de cadeia longa, C₈ a C₁₆, levou à formação de uma camada densa ao se comparar com a adsorção de amina isoladamente e portanto a uma maior hidrofobicidade dos minerais com conseqüente aumento da recuperação na flotação. A melhor condição na flotação correspondendo a um máximo na recuperação foi alcançado quando se igualava o comprimento das cadeias hidrocarbônicas das aminas e álcoois, figura 3.66⁽⁸⁷⁾. O trabalho de Silva⁽⁹³⁾ na flotação catiônica reversa de minério de ferro itabirítico com amina, na presença de diferentes tipos de álcoois, mostra que os melhores resultados de recuperação de quartzo estão associados a comprimentos e formas de cadeias de amina e álcool semelhantes, figura 3.66.

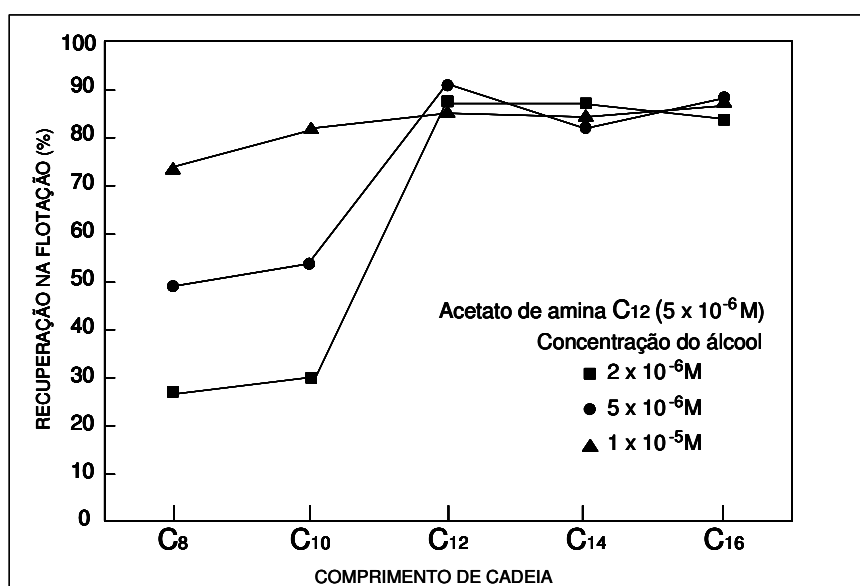


Figura 3.66. Influência do comprimento da cadeia do álcool na resposta da flotação.

O fator estérico tanto relativo às cabeças polares quanto às cadeias hidrocarbônicas parece ter também um papel importante quando se trata de misturas de surfatantes. Leja⁽¹⁸⁾ relata estudo fundamental que mostrou a importância do fator estérico na coadsorção de reagentes aniônicos e catiônicos com relação à área dos grupos polares dos reagentes. Os resultados desse estudo mostram que quando existe espaço suficiente entre os grupos polares de um determinado reagente, que está quimicamente ligado aos sítios superficiais, é possível a coadsorção de moléculas de um outro reagente, podendo então existir efeitos sinérgicos. O modelo proposto é mostrado na figura 3.67 A e B. Quando existe atração entre grupos polares na

superfície ou possibilidade de estacionamento de moléculas não iônicas entre grupos polares das cadeias, as forças atrativas de van der Waals entre as cadeias hidrocarbônicas são aumentadas gerando uma interação ainda maior entre os surfatantes⁽⁹¹⁾. A figura 3.67 C1 mostra modelo para adsorção de amina em silicato na presença de moléculas de álcool e C2 mostra o modelo proposto por Hanumantha Rao⁽⁷¹⁾ para a coadsorção de amina iônica e molecular na superfície de quartzo.

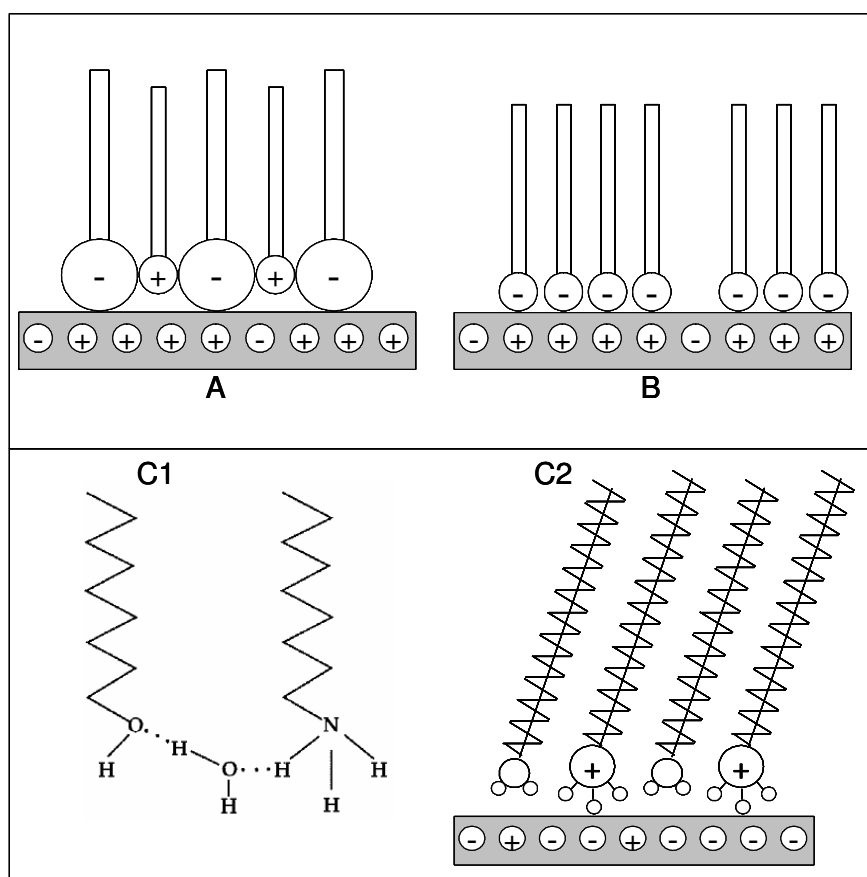
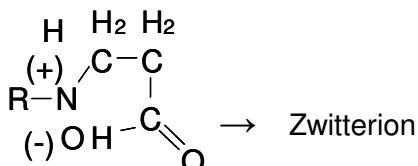
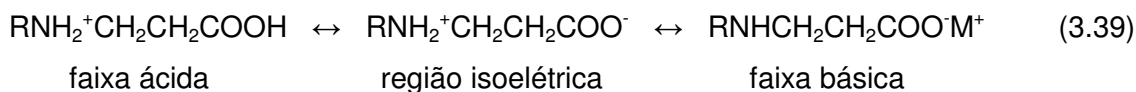


Figura 3.67. (A) e (B) Modelo de Helbig⁽¹⁸⁾ mostrando efeito sinérgico entre grupos polares; (C1) Modelo de Hanumantha⁽²¹⁾ para adsorção de amina e álcool em silicato; (C2) Modelo de Hanumantha para adsorção de amina iônica e molecular em quartzo.

A mistura de coletores aniônico(oleato) e catiônico(amina) parece ser equivalente, pelo menos no que concerne à resposta na flotação, a um coletor anfotérico onde os grupos funcionais são da mesma natureza dos coletores usados na mistura. Quando um coletor anfotérico dessa natureza é dissolvido em água ele se comporta como catiônico em faixa de pH ácida e aniônico em faixa alcalina de pH. Em faixa neutra de pH existe simultaneamente a espécie aniônica e catiônica correspondendo a um caráter isoelétrico do surfatante o que leva a um mínimo de solubilidade, capacidade

de espumar e hidrofiliçidade do mesmo (anel zwitteriônico)⁽⁷⁸⁾. A condição de anfoterismo e o anel zwitterion, para um coletor anfotérico específico, estão representados a seguir.



Vidyadhar⁽²¹⁾⁽³³⁾ mostrou que a resposta na flotação, em faixa de pH ácida e neutra, do coletor anfotérico diaminadioleato, $(\text{R}-\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)^+ + 2(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-)$, na flotação de quartzo e albita mostrou uma resposta equivalente à encontrada para misturas de coletores. O oleato não flota de forma significativa os dois minerais em faixa ácida de pH e no entanto o coletor anfotérico possibilitou a adsorção de diamina sob a forma iônica e oleato molecular, pH 2, conforme indicado por espectroscopia infravermelha e ilustrado na figura 3.68. O diagrama de distribuição de espécies para o coletor anfotérico diaminadioleato é mostrado na figura 3.69 e foi construído com a premissa de que a química em solução da molécula de diaminadioleato seria similar à hidrólise do ácido oléico e à ionização da amina. O diagrama mostra que a espécie da amina predominante em pH ácido é a espécie com carga dupla e a espécie predominante do oleato é a espécie não dissociada. em faixa de pH básico ocorre o contrário, com a amina predominando sob a forma molecular enquanto o oleato está sob a forma dissociada.

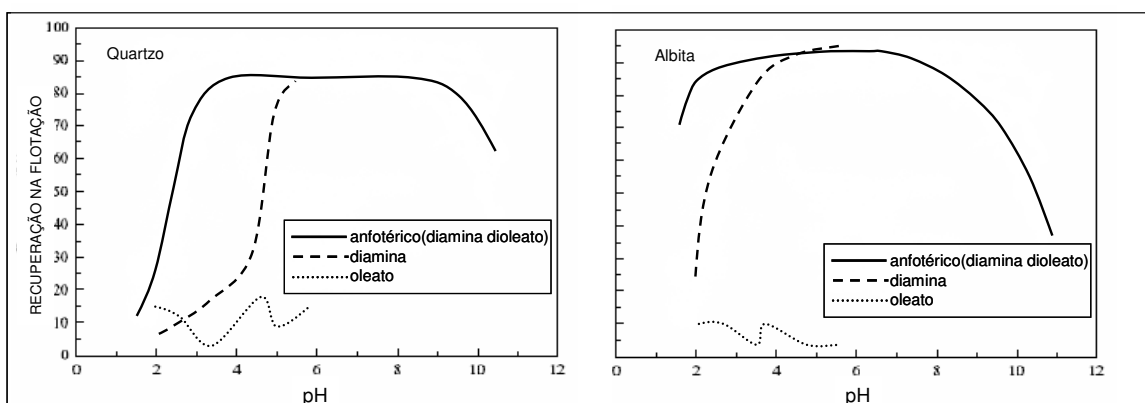


Figura 3.68. Flotação de quartzo e albita na presença de soluções de oleato($1 \times 10^{-4}\text{M}$), diamina($1 \times 10^{-5}\text{M}$) e diaminadioleato($1 \times 10^{-5}\text{M}$)⁽²¹⁾

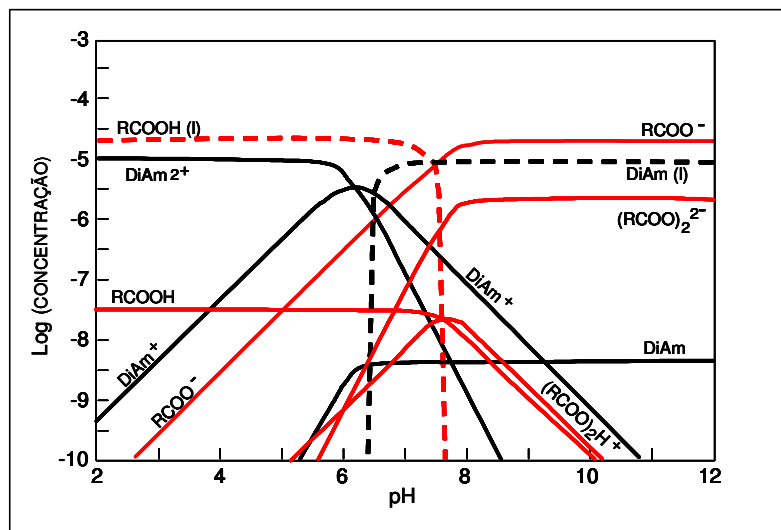


Figura 3.69. Diagrama de distribuição de espécies para o coletor diaminadioleato em função do pH para concentração inicial de $1 \times 10^{-5} \text{M}$ empregada nos testes de flotação⁽²¹⁾.

3.4. Flotação de Espodumênio em Sistemas com Feldspato e Quartzo

Os minérios pegmatíticos de espodumênio apresentam frequentemente como “minerais de ganga” os feldspatos alcalinos, quartzo e micas como a muscovita e petalita. Comercialmente o processo usado para a separação do espodumênio inclui, em geral, três passos:

- ◆ Separação gravítica em meio denso da fração grosseira (> 0,2 a 0,5 mm) com o auxílio ou não de concentração gravítica convencional.
- ◆ Separação magnética de alta ou baixa intensidade do concentrado da separação gravítica ou do concentrado da flotação, que tem o objetivo de remover minerais portadores de ferro ou metais provenientes da moagem.
- ◆ flotação em faixa de pH básico (7,0 a 8,0) com ácido graxo como coletor e hidróxido de sódio ou carbonato de sódio usados para ajuste do pH. Dependendo do minério é feita flotação das micas antes da flotação de espodumênio, com o uso de amido para a depressão do espodumênio.

O uso de ácido graxo como coletor seletivo para espodumênio é conhecido desde a década de 40 e a usina de Black Hills em South Dakota, USA, passou a usar este processo já em 1952⁽⁹⁴⁾. Atualmente as duas operações no mundo que possuem usinas que beneficiam espodumênio por meio de flotação usam ácido graxo como coletor. Os fluxogramas dessas operações são mostrados nas figuras 3.70 e 3.71 e

descrição detalhada pode ser encontrada no trabalho de Viana⁽⁹⁵⁾ e nos trabalhos de Hilliard⁽⁹⁶⁾ e Bale⁽⁹⁷⁾. Nas duas operações são combinados processos de concentração gravítica, magnética e flotação. As especificações dos principais produtos dessas operações, usados essencialmente na indústria cerâmica e de vidro, são mostradas nas tabelas 3.6 e 3.7.

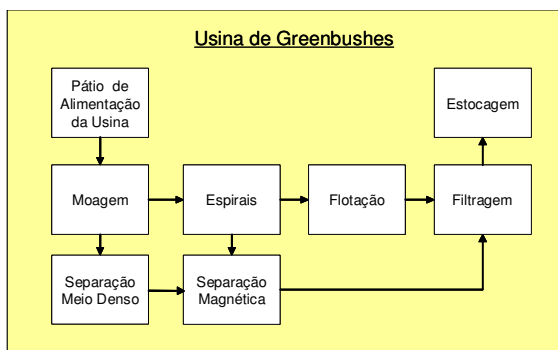


Figura 3.70. Fluxograma da usina de beneficiamento de espodumênio da empresa Sons of Gwalia localizada no sudoeste da Austrália.

Tabela 3.6. Especificações químicas e físicas de concentrados da Sons of Gwalia. Os valores dos itens mostrados estão em porcentagem.

Item	Li ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	TiO ₂	LOI
Concentrado1	7,60	0,07	0,02	26,50	64,50	0,15	0,08	0,17	0,05	0,01	0,20
Concentrado3	7,4	0,1	-----	26,50	64,5	0,20	0,20	0,25	-----	-----	0,25
Item	+500µm		+212 µm		+125 µm		+75 µm		-75 µm		
Concentrado1	zero		4		-----		80		-----		
Concentrado3	-----		-----		0,5		-----		92		

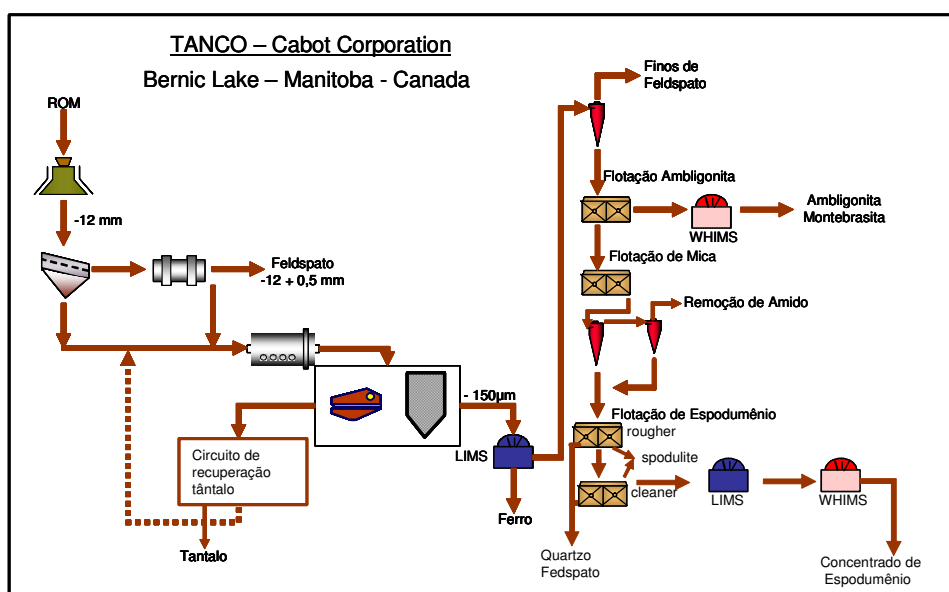


Figura 3.71. Fluxograma simplificado da usina da Tanco no Canadá.

Tabela 3.7. Especificação de um concentrado da usina da TANCO.

Item	Li ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	850µm	600µm	300µm	75µm
Concentrado	7,25	0,06	0,04	24,0	0,35	0,30	0,27	zero	traços	1max	50min

Existem diversos estudos⁽⁹⁸⁾⁽⁹⁹⁾⁽¹⁰⁰⁾⁽¹⁰¹⁾ e várias patentes⁽¹⁰²⁾⁽¹⁰³⁾⁽¹⁰⁴⁾⁽¹⁰⁵⁾ com a utilização de coletores catiônicos e aniônicos e vários depressores/ativadores para processos alternativos na concentração do espodumênio. Depressão de espodumênio com amido, dextrina e nitrato de alumínio em faixa de pH 10,5 a 11,0, tendo amina como coletor, mostraram resultados promissores com teores de Li₂O no concentrado entre 5,5 e 6,5 para recuperações entre 84 a 91%.

Como o rejeito da flotação de espodumênio inclui o feldspato que é também usado na indústria cerâmica, eventualmente o processo de flotação é também empregado para a separação do feldspato dos outros silicatos, principalmente quartzo e micas. A separação do feldspato dos outros silicatos é, em geral, feita em faixa de pH ácida com o uso de ácido fluorídrico para “ativar” seletivamente o feldspato e amina como coletor. Devido a restrições ambientais tem sido proposto o uso de reagente anfotérico, diaminadiolato, sem o uso de ácido fluorídrico para a flotação do feldspato⁽¹⁰⁶⁾⁽¹⁰⁷⁾⁽¹⁰⁸⁾. Estudos de Malghan^{(106) (107)} mostraram que as recuperações de feldspato, com o uso de coletor anfotérico, são ligeiramente inferiores às recuperações obtidas com o processo que usa HF. As especificações químicas do concentrado obtido com diamina diolato foram iguais ou superiores ao do processo convencional.

No Brasil, a CBL é a única produtora de minerais de lítio em escala industrial. Segundo a CBL: “O desenvolvimento da mina foi concebido para ser implantado, visando duas fases distintas. A primeira fase visava a produção de concentrado de espodumênio, utilizando o método de **catação manual**. A segunda fase visa a produção de concentrado de espodumênio através de processo totalmente mecanizado, pelo qual se pode recuperar os cristais de espodumênio contidos nas frações finas. Os métodos de concentração estudados foram o **meio denso** e a **flotação**. A necessidade de se iniciar a produção da mina, sem antes implantar a unidade de concentração mecanizada, foi devida à falta de laboratórios especializados no Brasil, para desenvolver as rotas de concentração a serem utilizadas, principalmente em escala piloto. Os estudos iniciais começaram ainda em 1.985, quando os laboratórios da Companhia Vale do Rio Doce (CVRD) estudaram, em escala laboratorial, os possíveis

métodos a serem utilizados. Posteriormente, já como investimento da **CBL**, foram contratados os serviços do Laboratório de Mineralogia da Universidade da Carolina do Norte, tendo como coordenador o Dr. James Tanner Junior (EUA - 1.988); pelo CEPED - Centro de Pesquisa da Bahia (1.990/91); pelo CDTN (Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear) com laboratórios no campus da UFMG, (1.992/93); novamente pela CVRD (1.993); novamente pelo CDTN (1.994). Em 1.995/96 profissionais autônomos ligados à Outokumpu Reserch Oy. Em 1.996/97 pelo CETEM/CNPq: Centro de Tecnologia Mineral e finalmente, em 1.997 pelo CETEC (Centro de Tecnologia de Minas Gerais". Em 1996 a CBL iniciou a concentração por meio denso, porém segundo informação do seu pessoal grande parte do espodumênio, cerca de 50%, ainda é rejeitada como fração fina não adequada ao método de concentração por meio denso. Informações sobre os planos da empresa com relação à flotação não são disponibilizadas, indicando que possivelmente permanecem restrições de natureza técnica que provavelmente inviabilizariam o custo de produção através do processo de flotação.

4. Capítulo 4: Metodologia

A metodologia empregada nos testes para determinação da flotabilidade dos minerais e determinação do potencial zeta, tanto em faixa ampla de pH como em valores selecionados de pH, assim como os procedimentos, equipamentos e reagentes empregados para a preparação e caracterização dos minerais e preparação de soluções são descritos a seguir.

4.1. Preparo de Soluções

As soluções de reagentes, que se encontravam sob a forma de sal, sulfonatos de sódio e oleato de sódio, foram preparadas pesando-se o reagente em balança mettler H54AR e realizando-se a solubilização do reagente, através de agitador magnético, em balões de 1 litro ou 2 litros conforme a necessidade.

A preparação de acetato de amina foi realizada através da adição de ácido acético glacial, previamente pesado e diluído em água destilada, à solução de amina em proporção equimolar, tendo-se o cuidado de não deixar a temperatura da solução durante a preparação ultrapassar 40°C.

A amilopectina foi gelatinizada com soda em uma relação amilopectina/soda de 5/1.

A preparação do reagente anfotérico, diaminadioleato, foi realizada com adição de solução de NaOH em proporção equimolar sob forte agitação e temperatura de 50°C.

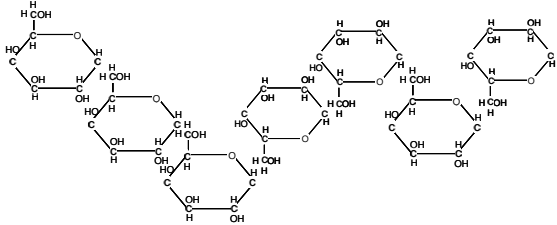
As soluções de amina, sulfonato, oleato, e suas misturas assim como as soluções de diaminadioleato foram sempre preparadas no dia de realização dos testes ou no dia anterior aos mesmos. A solução de amilopectina foi preparada no dia de realização dos testes e foi usada em um tempo máximo de duas horas após sua preparação, evitando-se qualquer possibilidade de retrogradação significativa.

4.2. Reagentes

Os principais reagentes foram adquiridos junto à Sigma-Aldrich Brasil Ltda. As aminas e sulfonatos de sódio com cadeia C₈, C₁₂ e C₁₆ têm grau de pureza de 98% . O oleato de sódio tem pureza maior que 99%. A amilopectina foi adquirida junto à Sigma-Aldrich e tem grau de pureza de 99%. A diaminadioleato é um reagente comercial denominado Duomeen TDO e que foi fornecido pela Akzo Nobel Ltda, Brasil.

A tabela 4.1 relaciona os reagentes que foram usados com suas características principais. Todos apresentam isômeros n . Água destilada foi usada em todos os testes. Os reagentes usados como saponificadores e para ajuste de pH nos testes de flotabilidade e potencial zeta como NaOH, HCl e ácido acético, eram todos de grau analítico. A designação M, em todo o texto, significa concentração em mol/litro.

Tabela 4.1. Principais características dos reagentes usados nos testes.

Reagente	Grau de Pureza	Fórmula Molecular	Peso Molecular	Representação simples da estrutura
Octilamina	99%	$C_8H_{19}N$	129.24	$CH_3(CH_2)_6CH_2 - NH_2$
Dodecilamina	98%	$C_{12}H_{27}N$	185.35	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2 - NH_2$
Hexadecilamina	98%	$C_{16}H_{35}N$	241.46	$CH_3(CH_2)_{14}CH_2 - NH_2$
Octilsulfonato de Sódio	98%	$C_8H_{17}NaO_3S$	216.27	$CH_3(CH_2)_6CH_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{S} - ONa$
Dodecilsulfonato de Sódio	98%	$C_{12}H_{25}NaO_3S$	272.38	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{S} - ONa$
Hexadecilsulfonato de Sódio	98%	$C_{16}H_{33}NaO_3S$	328.49	$CH_3(CH_2)_{14}CH_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{S} - ONa$
Oleato de Sódio	$\geq 99\%$	$C_{18}H_{33}NaO_2$	304.44	$CH_3(CH_2)_6CH_2 - \underset{\underset{H}{ }}{C} = \underset{\underset{H}{ }}{C} - CH_2(CH_2)_5CH_2 - \underset{\underset{O}{\parallel}}{C} - ONa$
Diaminodoleato (Duomeen TDO) N-tallowalkyl-1,3-diaminopropane dioleate	-----	-----	~ 800	$RNHCH_2CH_2CH_2NH_2 \ 2(C_{17}H_{33}CO_2H)$
Amilopectina	$\geq 99\%$	$C_6H_{10}O_5$	-----	

4.3. Obtenção e Preparação dos Minerais

As amostras dos minerais cristalinos, quartzo, microclina e espodumênio foram obtidas na região de Araçuaí, MG, através da Mineração Zé da Estrada Ind. Com. Exp. Ltda. A amostra de muscovita foi retirada da coleção do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG. A preparação das amostras para os testes de microflotação e de potencial zeta seguiram a seqüência indicada na figura 4.1 e descrita a seguir.

- ◆ fragmentação inicial dos blocos com martelo a -5mm;
- ◆ fragmentação em gral de ágata a -300 μ m e peneiramento em 106 μ m (fração de tamanho definida nos testes preliminares como a mais adequada aos testes de microflotação);
- ◆ separação magnética com imã de mão de 500 gauss;
- ◆ peneiramento e fragmentação em gral de ágata da fração -106 μ m a -37 μ m;
- ◆ A fração -37 μ m foi diretamente empregada nos testes de potencial zeta através de sua sedimentação em proveta para obtenção de material abaixo de 8 μ m, como descrito nos procedimentos dos testes de potencial zeta.

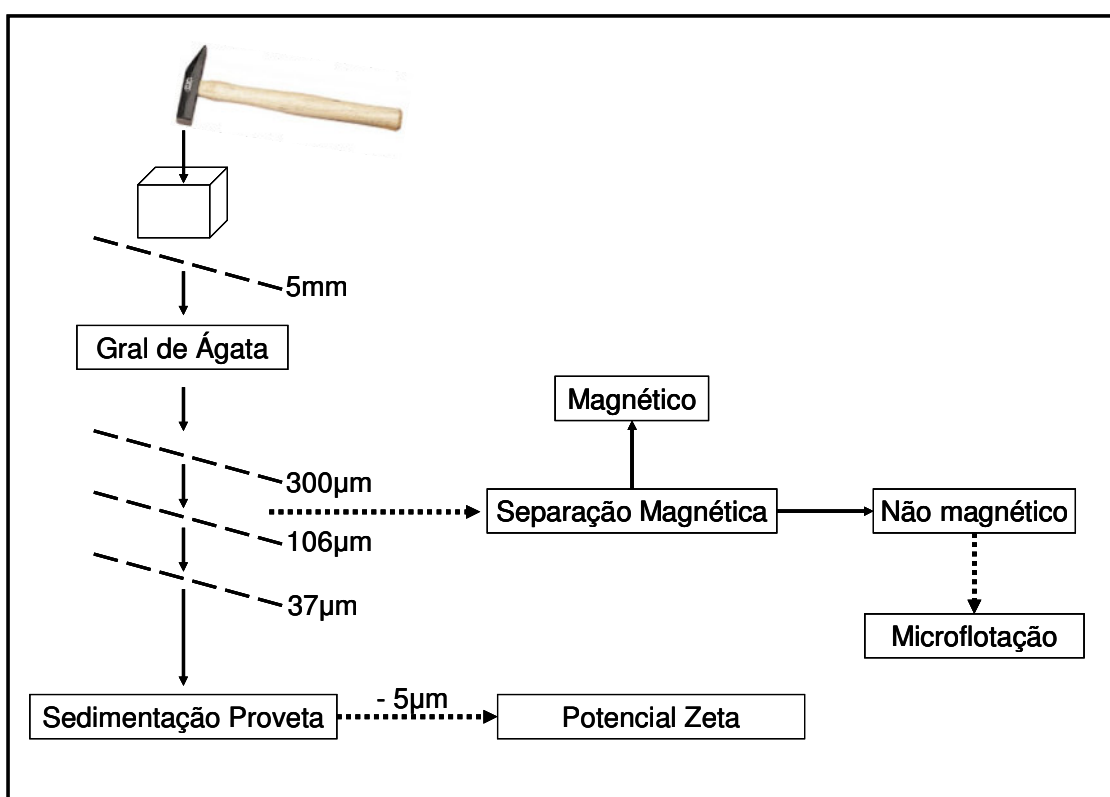


Figura 4.1. Fluxograma da preparação de amostras, microflotação e potencial zeta.

4.3. 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 4.2.

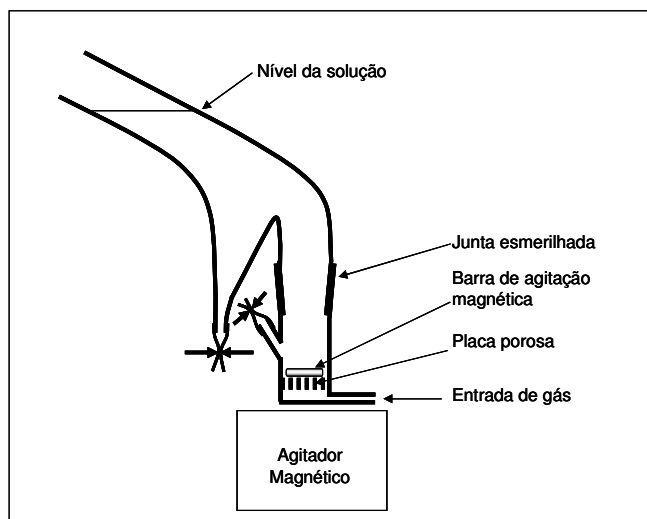


Figura 4.2. Tubo de Hallimond modificado.

Testes preliminares com os quatro minerais foram efetuados para se definir as condições a serem usadas em todos os testes para granulometria dos minerais, vazão de gás, tempo de condicionamento, tempo de flotação e intensidade de agitação. A intensidade de agitação foi determinada de tal maneira que gerasse a maior agitação possível com o mínimo de arraste dos minerais. O gás empregado foi o nitrogênio e água destilada foi usada em todos os testes.

As condições selecionadas com base nos testes preliminares foram:

- tamanho de partícula dos minerais (-300 +106 μ m);
- vazão de gás de 20mL/minuto;
- tempo de condicionamento;
 - 30 minutos para o ácido oléico
 - 5 minutos para os demais reagentes
 - 5 minutos nas misturas de reagentes com ácido oléico
- tempo de flotação;
 - 5 minutos para o ácido oléico
 - 1 minuto para os demais reagentes
- massa de 1 grama de mineral.

Os seguintes passos foram seguidos para a realização dos testes:

- pesagem de 1g do mineral com desvio máximo de 0,2%;
- pesagem de papel de filtro melitta com tamanho de poro de 40 μ m;
- preparo de soluções de reagentes conforme descrito no item 4.2;
- acerto do pH das soluções em béquer de 1 litro;
- colocação do mineral na parte inferior do tubo;
- colocação da barra magnética;
- colocação da parte superior do tubo;
- introdução de 170mL da solução pela parte superior do tubo;
- condicionamento em tempo pré-determinado com agitação pré-estabelecida;
- introdução de ar durante tempo de flotação pré-estabelecido;
- coleta do material flotado e filtragem do mesmo;
- retirada e lavagem da barra magnética com pescador e coleta do material afundado e filtragem do mesmo;
- secagem dos papeis de filtro com os materiais flotado e afundado em estufa a 70°C;
- resfriamento por 40 minutos e pesagem dos papeis de filtro;
- cálculo da porcentagem de material flotado e afundado.

Antes de cada teste as duas partes do tubo e a barra magnética foram lavados intensamente com água de torneira e posteriormente com água destilada. O espaço existente entre o fundo do tubo e a placa porosa também foi lavado com água destilada por três vezes antes de cada teste uma vez que foi constatada a retenção de solução neste local.

Nos testes com uso de amilopectina o condicionamento foi realizado externamente ao tubo de Hallimond em solução concentrada de amilopectina. Após o condicionamento com o depressor, a suspensão com o mineral foi introduzida no tubo e acrescentada a solução de reagente coletor em concentração tal que a concentração final do depressor e coletor fossem as concentrações desejadas. As planilhas com o resultado de todos os testes encontra-se no anexo V.

4.4. Medidas de 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.

As suspensões dos minerais na ausência ou presença de reagentes foram sedimentadas/condicionadas em temperatura de 22°C por duas horas, no pH selecionado, em provetas de 250mL sem a adição de eletrólito indiferente. O volume usado de solução foi de 170mL, idêntico ao volume usado nos testes de microflotação. Objetivando-se manter a área superficial específica dos minerais nos testes de potencial zeta equivalente à área dos minerais nos testes de microflotação, o seguinte procedimento foi adotado:

- determinação da área superficial específica de cada mineral usado nos testes de microflotação;
- determinação da área superficial de cada mineral após redução do seu tamanho para $-37\mu\text{m}$;
- cálculo do peso de cada mineral para se obter área superficial específica equivalente à área de cada mineral nos testes de microflotação.

A tabela 4.2 mostra os resultados de determinação de área superficial específica para cada mineral e os pesos usados nos testes de potencial zeta. A maioria das áreas foram determinadas através de medidas diretas com o uso de picnometria a gás no equipamento Quantachrome NOVA 1200, anexo II. Para o quartzo, com área superficial específica muito pequena, e particularmente o espodumênio, cujos resultados na picnometria a gás indicaram provável problema na interação do gás usado e a superfície, devido à reatividade diferencial entre a superfície externa e poros⁽¹¹⁴⁾, foram realizadas análises granulométricas convencionais por peneiramento e usando-se granulômetro a laser, modelo Sympatec Helos, para cálculo da área superficial específica conforme é mostrado no anexo III.

Tabela 4.2. Áreas superficiais específicas e peso dos minerais

Tipo de teste	Área Superficial Específica (m ² /g)			
	Quartzo	Microclina	Espodumênio	Muscovita
Microflotação	0,0066	0,0214	0,1143	1,5888
Potencial Zeta	0,5900	1,3200	2,1300	6,9700
Peso (g) usado para potencial zeta	0,011	0,016	0,054	0,023

Para se obter um tamanho adequado de partícula, estabelecido em um limite superior de 8µm em testes preliminares, para realização dos testes de potencial zeta, adotou-se a sedimentação em proveta como o método mais conveniente de classificação por tamanho dos minerais. Os cálculos mostrados no anexo VI foram feitos usando-se a equação de Stokes e como o peso dos minerais foi muito pequeno, para o atendimento das condições de área superficial, a porcentagem de sólidos variou de 0,01% a 0,03%. O número de Reynolds variou de 0,0004 a 0,0006 e o tamanho limite de partícula para garantir o regime laminar ficou em torno de 45µm garantindo desta maneira a aplicação da equação de Stokes e a sedimentação livre das partículas. O tempo de sedimentação máximo para se atingir o tamanho de 8µm foi de 1,44 horas para o mineral quartzo. Foi adotado, para maior simplicidade dos testes, o tempo de duas horas de sedimentação para todos os minerais.

As seguintes etapas foram seguidas para a realização dos testes:

- pesagem dos minerais com desvio máximo variando de 1% a 3%;
- preparo de soluções de reagentes conforme descrito no item 4.2;
- acerto do pH das soluções em béquer de 1 litro;
- introdução de 170mL da solução na proveta de 250mL;
- colocação do mineral na proveta;
- agitação da proveta com bastão de vidro;
- tamponamento da proveta com filme de PVC;
- sedimentação durante duas horas;
- retirada da suspensão da proveta com pipeta;
- ambientação da célula do Zeta Meter com a suspensão;
- enchimento da célula do Zeta Meter;
- contagem de partículas (média de 20 partículas para cada medida de potencial zeta, com o mínimo de contagem de 10 partículas)

Antes de cada teste, a célula do Zeta Meter, completamente aberta, foi lavada intensamente com água de torneira e posteriormente com água destilada. Antes de cada medida o eletrodo de platina foi lavado com água destilada e o eletrodo de molibdênio foi lavado, secado com papel toalha, lixado com esponja abrasiva de aço, lavado novamente e secado novamente com papel toalha. A voltagem usada nos testes foi sempre a maior voltagem possível que não gerasse turbilhonamento devido ao aquecimento da suspensão durante as medidas. Os resultados dos testes de potencial zeta estão discriminados no anexo VII.

5. Capítulo 5: Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta os resultados da investigação para avaliar a possibilidade de separação do espodumênio dos outros minerais a ele associados nos pegmatitos. A investigação buscou também uma melhor compreensão dos mecanismos de adsorção dos reagentes selecionados nos minerais sob investigação.

5.1. Caracterização dos Minerais

Os resultados apresentados referem-se à caracterização das amostras dos minerais empregados em todo o estudo. Os espectros de fluorescência de raios-X mostraram que as amostras são puras com presença, não significativa, de alguns cátions monovalentes e bivalentes que normalmente participam de substituições na estrutura cristalina tanto do espodumênio⁽¹¹³⁾ quanto da microclina. No espodumênio foi detectada também a presença de ferro e manganês, o que é comum em amostras da região, anteriormente analisadas. Os espectros de difração de raios-X mostram as raias correspondentes aos minerais que foram analisados. Os procedimentos de análise e os espectros são mostrados no anexo I. A tabela 5.1 mostra os principais elementos detectados via fluorescência de raios-X para cada um dos minerais analisados. O lítio não é detectável por fluorescência de raios-X.

Tabela 5.1. Fluorescência de raios-X.

Mineral	Elemento Químico									
	K	Cr	Na	Rb	Al	Si	O	Fe	Mn	Ca
Espodumênio		XXX			XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX
Microclina	XXX		XXX	XXX	XXX	XXX	XXX			
Quartzo					XXX	XXX				
Muscovita					XXX	XXX	XXX			

Resultados de densidades determinadas por picnometria a gás hélio no equipamento Stereopycnometer Quantachrome SPY-3, anexo IV, também confirmaram, de forma indireta, a pureza dos minerais com valores de $3,20\text{g/cm}^3$ para o espodumênio (valor de referência é $3,20\text{g/cm}^3$), $2,54\text{g/cm}^3$ para a microclina (valor de referência é $2,54$ a $2,57\text{g/cm}^3$), $2,66\text{g/cm}^3$ para o quartzo (valor de referência é $2,65\text{g/cm}^3$) e $2,87\text{g/cm}^3$ para a muscovita (valor de referência é $2,76$ a $2,88\text{g/cm}^3$).

5.2. Microflotação em Tubo de Hallimond

Testes de microflotação de quartzo com coletores diversos são abundantes na literatura. A muscovita e a microclina também fazem parte de vários sistemas de flotação e estudos de caráter fundamental também são encontrados sobre esses dois minerais. Estudos detalhados sobre o espodumênio são raros e nos últimos 60 anos não se encontra mais do que algumas unidades, incluindo aí os pedidos de patente associados a esse mineral. Os poucos trabalhos existentes dedicaram-se ao estudo da interação do espodumênio quase que exclusivamente com um único coletor; o ácido oléico. Um dos objetivos desta investigação é verificar o comportamento do espodumênio frente a diversos coletores aniônicos e catiônicos localizando “janelas” de seletividade que possibilitem a separação do espodumênio dos outros minerais investigados que freqüentemente acompanham o espodumênio nos pegmatitos

5.2.1. Testes com Coletor Catiônico - Acetato de Amina

Foram usados acetatos de alquilaminas primárias de cadeias C_8 , C_{12} e C_{16} , que serão referidos neste capítulo como octilamina, dodecilamina e hexadecilamina.

5.2.1.1. Testes Iniciais com Acetato de Dodecilamina

Os resultados dos testes com dodecilamina em faixa ampla de pH são mostrados nas figuras 5.1. e 5.2.

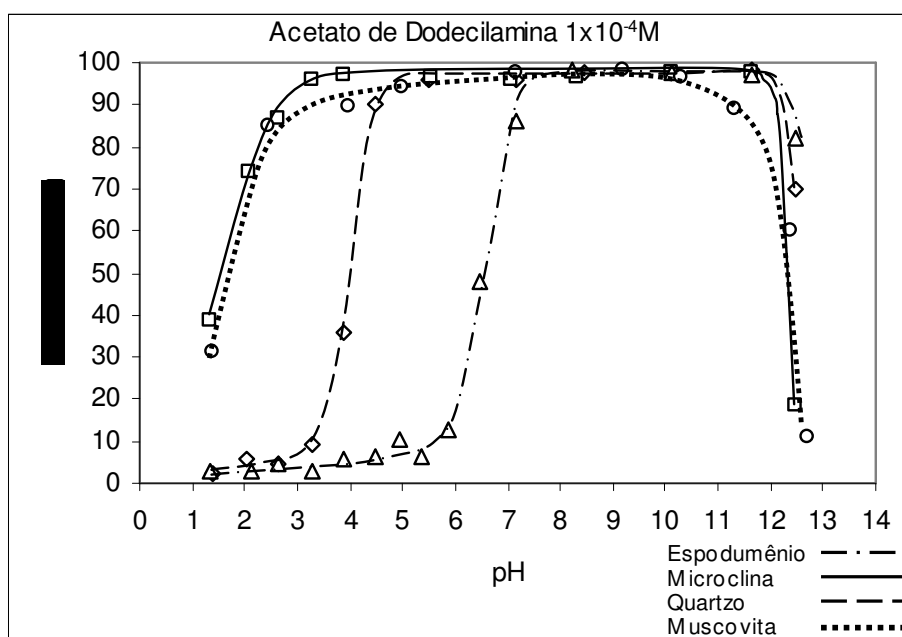


Figura 5.1. Microflotação com acetato de dodecilamina, $1 \times 10^{-4} M$; faixa ampla de pH.

Verifica-se na figura 5.1 que, para a concentração de dodecilamina de $1 \times 10^{-4} \text{M}$, a flotabilidade da microclina assim como da muscovita permanece em 100%, em quase toda a faixa de pH investigada, e somente decresce abruptamente em pH 12,0 e pH 3,0. 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.

Este comportamento é relatado por diversos investigadores⁽²¹⁾⁽⁵²⁾⁽⁵⁵⁾ e a diferença de flotabilidade entre o quartzo e microclina em pH 2,0 e quartzo e muscovita em pH 3,0 tem sido usada com sucesso em processos industriais de flotação para a separação desses minerais. Em geral a explicação para esta flotabilidade preferencial é a diferença nos pontos de carga zero da microclina e quartzo e a diferença da magnitude do potencial zeta da muscovita em relação ao quartzo nos valores de pH mencionados, atribuindo-se a natureza da interação entre estes minerais e a dodecilamina a forças puramente eletrostáticas. Embora a flotabilidade da microclina e muscovita mostrem realmente uma dependência direta com o pH, o presente trabalho indica que, no caso da muscovita a natureza da interação com a dodecilamina pode ter outras contribuições além de forças de natureza puramente eletrostáticas.

O espodumênio mantém flotabilidade insignificante desde pH 1,4 até pH 5,0 e o início de formação de hemimicelas acontece em pH 6,0. A flotabilidade atinge 100% próximo a pH 7,5 e inicia queda em pH 12,0. Os estudos de flotabilidade, em conjunto com os resultados dos estudos de potencial zeta que serão mostrados posteriormente, indicam que esse comportamento está associado ao valor do pH do PCZ do espodumênio e conseqüentemente à distribuição da carga de superfície do espodumênio em relação aos outros três minerais, embora no caso da muscovita parece existir mecanismo paralelo que contribui para a sua alta flotabilidade. A principal conseqüência das diferenças nas curvas de flotabilidade agora discriminadas é a possibilidade de uma flotação seletiva do espodumênio, não descrita na literatura pesquisada, na faixa de pH que vai de 4,5 até 5,5 (1,0 unidade de pH). O critério estabelecido para a definição da faixa de pH para flotação seletiva é flotabilidade menor que 10% e maior que 90% para afundado e flotado, respectivamente. Embora a literatura contenha inúmeros dados sobre a flotabilidade de espodumênio com coletores aniônicos, particularmente o oleato de sódio, existem muito poucos dados sobre a flotabilidade com coletores catiônicos, principalmente do grupo das aminas, e praticamente nenhum dado para a faixa de pH neutra e ácida.

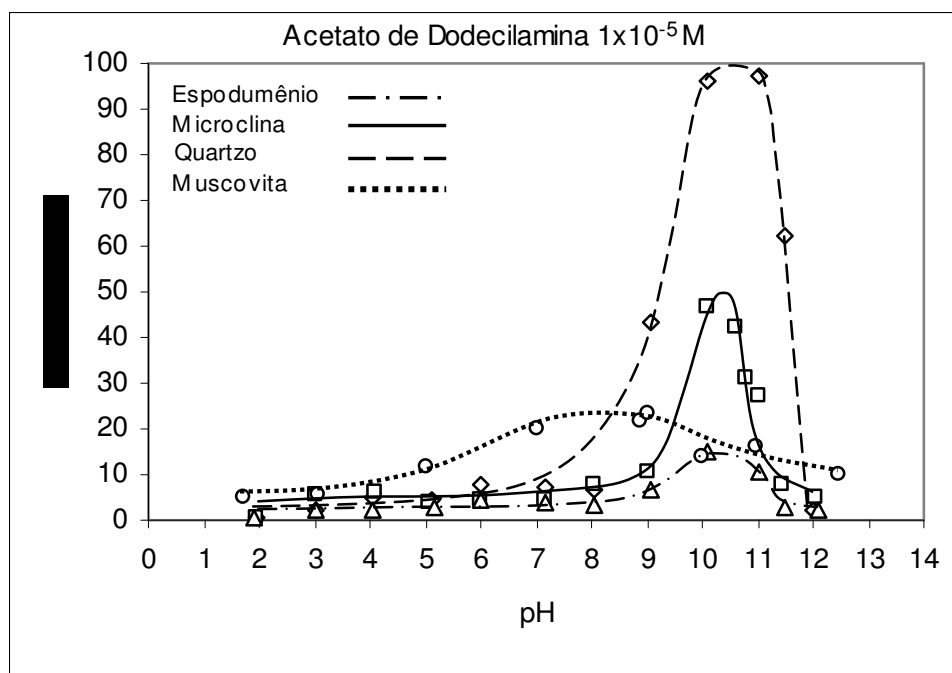


Figura 5.2. Microflotação com dodecilamina, $1 \times 10^{-5} M$, em faixa ampla de pH.

O gráfico da figura 5.2 mostra o comportamento da flotação dos minerais estudados para concentração de dodecilamina de $1 \times 10^{-5} M$. O quartzo, espodumênio e microclina apresentam flotação próxima de zero desde os valores de pH muito ácidos até alcançar valores de pH próximos de 9,0 quando a flotação cresce apresentando valores máximos em torno de pH 10,0. Esse padrão de comportamento está de acordo com resultados da literatura e os máximos alcançados em pH 10,0 têm sido explicados pela coadsorção de moléculas neutras e cátions de dodecilamina embora, nesta situação, o fator primordial e iniciador da adsorção ainda seja a atração eletrostática entre os cátions da amina e a alta carga negativa da superfície dos minerais⁽⁶⁰⁾.

A muscovita, ao contrário dos outros minerais, mostra uma flotação que cresce suave e constantemente a partir de valores de pH ácidos e alcança um máximo, quase um patamar, na região entre pH 7,0 e 9,0 e centrado em pH 8,0. Esse comportamento diferenciado pode ser devido à combinação de vários fatores característicos da muscovita:

- a muscovita apresenta uma carga estrutural negativa fixa, devido à substituição isomorfa de Si^{4+} por Al^{3+} que é compensada pelos íons K^+ , mas que após quebra independe do pH⁽⁶⁾ e onde só se adsorvem cátions⁽¹¹⁵⁾;

- a carga no plano basal é positiva devido aos íons K^+ porém a dissolução de K^+ é rápida completando-se em cerca de meia hora. Cerca de 22% a 56% da reação ocorre em 6 minutos dependendo das características da mica⁽¹¹⁶⁾;
- a adsorção do cátion da amina pode ocorrer tanto nas arestas quanto por troca iônica com o íon K^+ no plano basal⁽¹¹⁷⁾⁽¹¹⁸⁾;
- nos sítios de carga nas arestas podem adsorver cátions e ânions.

A combinação destes fatores faz com que a flotabilidade da muscovita ocorra com facilidade em ampla faixa de pH sendo ditada mais pela química de sua estrutura cristalina do que pelas características da amina. Uma evidência indireta desta situação é a menor flotabilidade da muscovita na região de pH 10,0, mostrada na figura 5.2.

Objetivando verificar a singularidade dos resultados de flotabilidade encontrados com o uso de dodecilamina, a resposta à flotação dos quatro minerais investigados foi também testada através do chamado diagrama de molhabilidade de Zisman⁽¹¹⁹⁾ para se obter a tensão superficial crítica de molhamento, γ_c , dos minerais. Soluções de metanol de diferentes concentrações em água destilada foram preparadas para a construção do diagrama.

A figura 5.3 e tabela 5.1 mostram a tensão superficial crítica de molhamento para os minerais estudados na presença de acetato de dodecilamina.

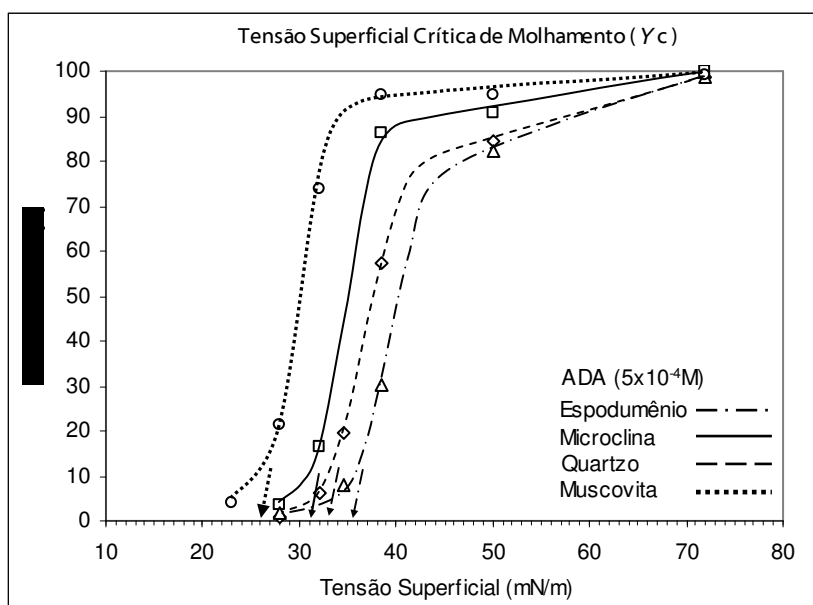


Figura 5.3. Tensão superficial crítica de molhamento.

Tabela 5.2. Tensão superficial crítica de molhamento dos minerais investigados.

Tensão Superficial Crítica de Molhamento (γ_c)(mN/m)				
Mineral	Espodumênio	Quartzo	Microclina	Muscovita
γ_c	35,5	33	31	26

As curvas da figura 5.3 e os valores de γ_c mostrados na tabela 5.1 indicam a seguinte seqüência decrescente de molhamento: espodumênio, quartzo, microclina e muscovita. Esses resultados estão em concordância e ratificam os resultados obtidos nos testes de microflotação com dodecilamina, $1 \times 10^{-4} M$ que mostraram a mesma seqüência no crescimento da flotabilidade dos minerais.

5.2.1.2. Testes com Aminas de Diferentes Comprimentos de Cadeia

Os resultados dos testes de microflotação de quartzo, com aminas de diferentes comprimentos de cadeia hidrocarbônica em pH 5,0 e variando-se a concentração do coletor, são mostrados na figura 5.4.

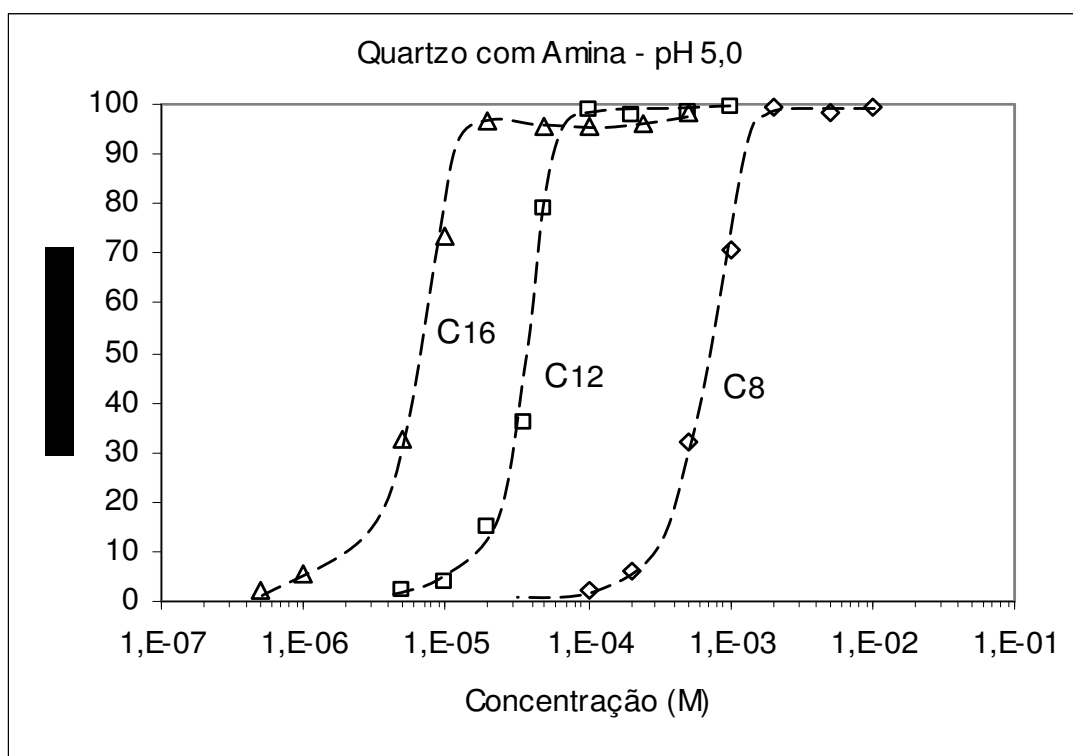


Figura 5.4. Flotabilidade do quartzo em pH 5,0 com alquilaminas primárias de diferentes comprimentos de cadeia.

A ação do comprimento da cadeia hidrocarbônica das aminas testadas foi praticamente idêntica aos resultados apresentados por Fuerstenau e colaboradores⁽⁵⁶⁾ e Vidyadhar⁽²¹⁾. As concentrações de início de formação de hemimicelas para C₈, C₁₂ e C₁₆ foram $2 \times 10^{-4} \text{M}$, $2 \times 10^{-5} \text{M}$ e $2 \times 10^{-6} \text{M}$, decrescendo cerca de uma ordem de grandeza para cada 4 carbonos adicionados à cadeia.

Os resultados dos testes de microflotação de microclina, com aminas de diferentes comprimentos de cadeia hidrocarbônica em pH 5,0 e variando-se a concentração do coletor, são mostrados na figura 5.5.

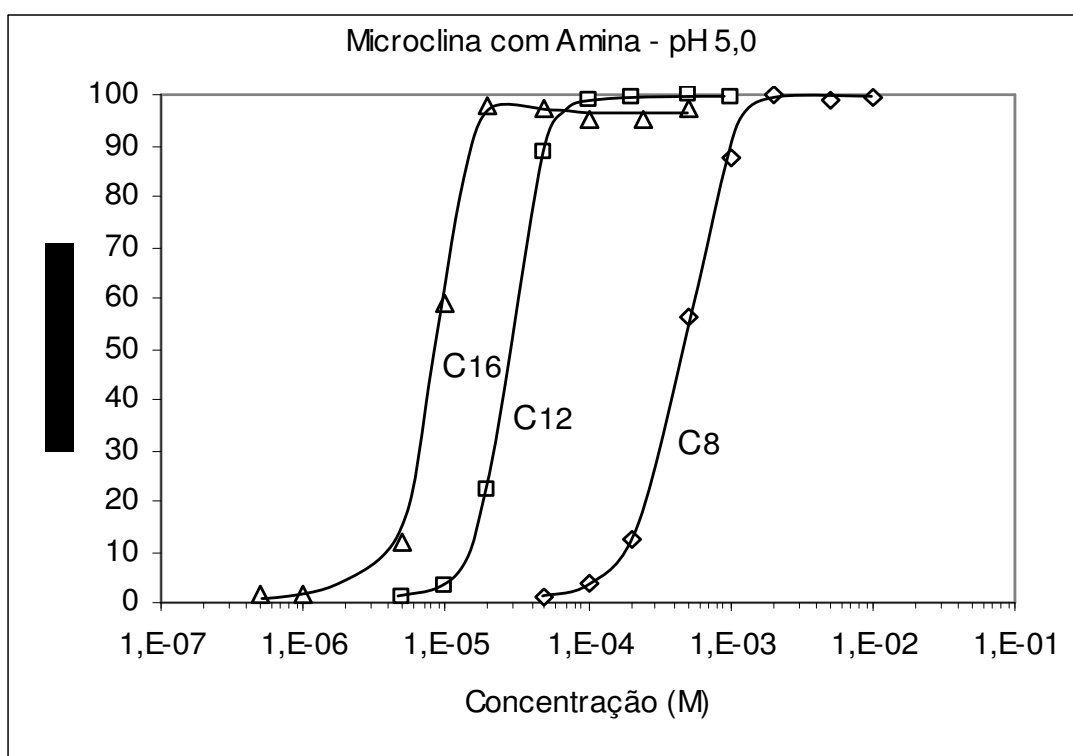


Figura 5.5. Flotabilidade da microclina em pH 5,0 com alquilaminas primárias de diferentes comprimentos de cadeia.

Embora não tenha sido encontrada referência na literatura para comparação da resposta à flotação da microclina com diferentes comprimentos de cadeia de alquilamina primária, os resultados obtidos com acetato de dodecilamina C₁₂ e C₁₆ por Vidyadhar para albita, de estrutura cristalina praticamente idêntica da microclina, são muito semelhantes aos que foram obtidos no presente estudo inclusive as concentrações críticas de coletor onde se inicia a flotação. As concentrações críticas determinadas a partir do gráfico da figura para cadeias C₈, C₁₂ e C₁₆ foram $1 \times 10^{-4} \text{M}$, $1 \times 10^{-5} \text{M}$ e $3 \times 10^{-6} \text{M}$ respectivamente. Como no caso do quartzo as concentrações de

início de formação de hemimicelas decrescem cerca de uma ordem de grandeza para cada 4 carbonos adicionados à cadeia. Ressalta-se também que os valores de concentrações críticas de início de flotação para a microclina estão muito próximos dos que foram obtidos para o quartzo em pH 5,0.

Os resultados dos testes de microflotação de espodumênio, com aminas de diferentes comprimentos de cadeia hidrocarbônica em pH 5,0 e variando-se a concentração do coletor, são mostrados na figura 5.6.

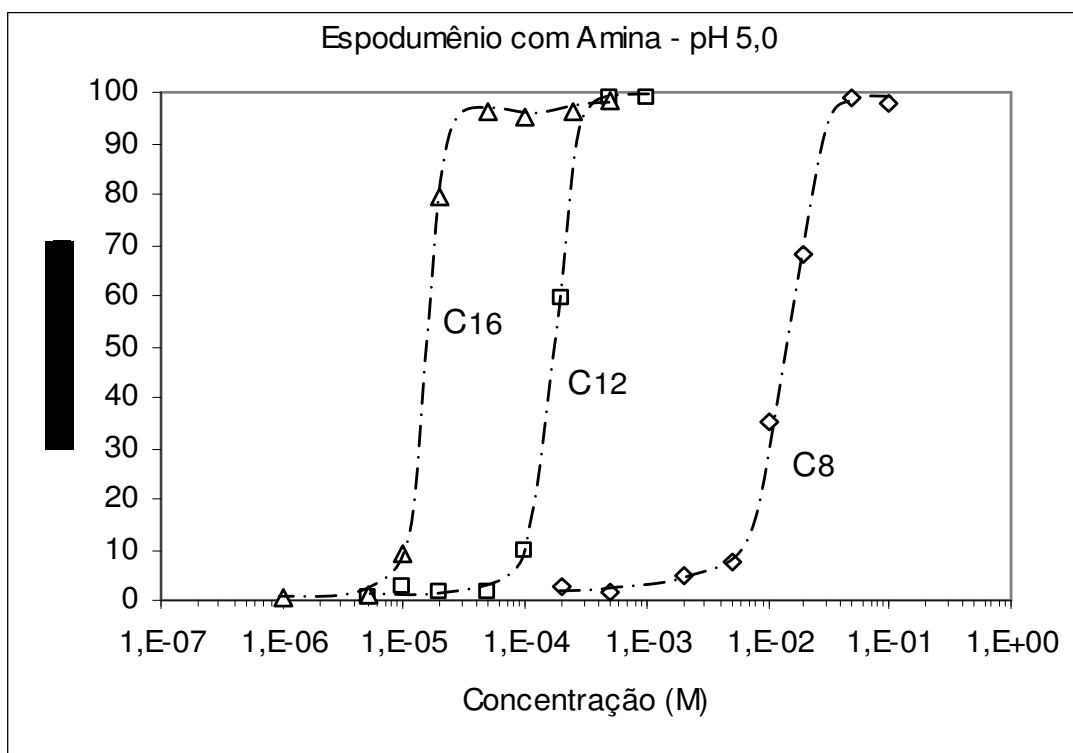


Figura 5.6. Flotabilidade do espodumênio em pH 5,0 com alquilaminas primárias de diferentes comprimentos de cadeia.

Com relação ao espodumênio não foram encontrados dados detalhados de sua flotabilidade com aminas de comprimentos de cadeias diferentes, em concentrações variadas de aminas ou em algum valor fixo de pH e somente o estudo de Valadão⁽¹⁵⁾ mostra dados de flotação em faixa ampla de pH com aminas. Essa ausência de dados na literatura pode ser atribuída ao fato de que desde 1930, quando foram publicados os primeiros artigos sobre flotação de espodumênio⁽¹²⁰⁾, o uso de ácido oléico foi enfatizado e as operações industriais desde então usam somente o coletor aniônico. As patentes pesquisadas para a flotação de espodumênio com o uso de aminas associam-se a pH básico com o uso de amido e dextrinas como depressores.

Os resultados mostrados na figura 5.6 indicam que as concentrações críticas de início de formação de hemimicelas para cadeias C_8 , C_{12} e C_{16} foram $5 \times 10^{-3} M$, $1 \times 10^{-4} M$ e $1 \times 10^{-5} M$ respectivamente. Fica claro nessa situação que a concentração crítica para cadeia C_{16} é praticamente idêntica às concentrações críticas obtidas para o quartzo e microclina enquanto que para cadeias C_8 e C_{12} existe uma diferença significativa nas concentrações críticas comparativamente aos resultados obtidos para o quartzo e microclina. Outra diferença dos resultados com o espodumênio é que a adição de quatro carbonos ao se passar de cadeia C_8 para C_{12} leva a uma queda da concentração crítica de início de flotação de 1,5 ordem de grandeza.

Os resultados dos testes de microflotação de muscovita, com aminas de diferentes comprimentos de cadeia hidrocarbônica em pH 5,0 e variando-se a concentração do coletor, são mostrados na figura 5.7.

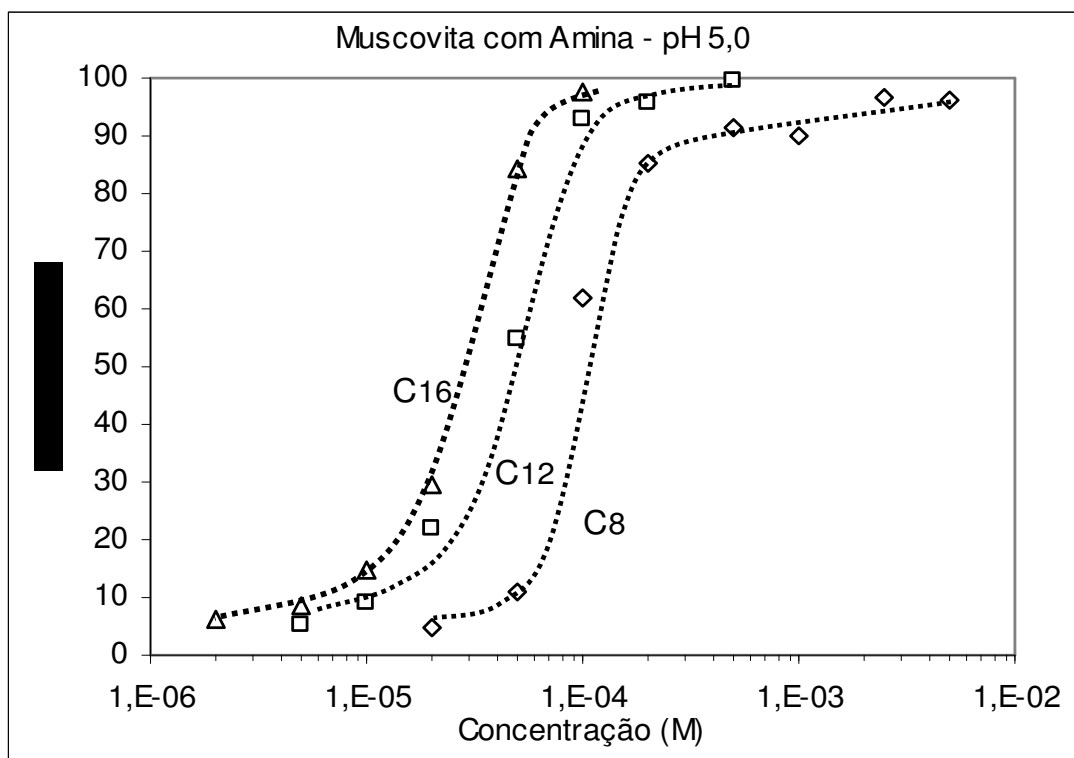


Figura 5.7. Flotabilidade da muscovita em pH 5,0 com alquilaminas primárias de diferentes comprimentos de cadeia.

O efeito do comprimento da cadeia hidrocarbônica na flotabilidade da muscovita foi muito menor se comparado com os outros três minerais estudados. As concentrações críticas correspondentes ao início de formação de hemimicelas e conseqüentemente da flotação foram para cadeias C_8 , C_{12} e C_{16} $5 \times 10^{-5} M$, $2 \times 10^{-5} M$ e $1 \times 10^{-5} M$

respectivamente. Ao se adicionar 8 carbonos na cadeia, passando de C_8 para C_{16} , a queda na concentração crítica de início da flotação não atinge sequer uma unidade de ordem de grandeza. O fato da flotabilidade da muscovita ser pouco sensível às variações do comprimento da cadeia hidrocarbônica das alquilaminas testadas indica, novamente, a existência de mecanismo de adsorção complementar à pura atração eletrostática, provavelmente condicionado pela estrutura cristalina da muscovita e sua capacidade de troca iônica com a solução.

Para melhor comparação e interpretação dos resultados, os dados obtidos com a variação da concentração das aminas de diferentes comprimentos de cadeia foram colocados em gráfico com os quatro minerais para um único comprimento de cadeia de amina. A figura 5.8 mostra os resultados dos testes de microflotação em que se variou a concentração da octilamina em pH 5,0 para os quatro minerais investigados.

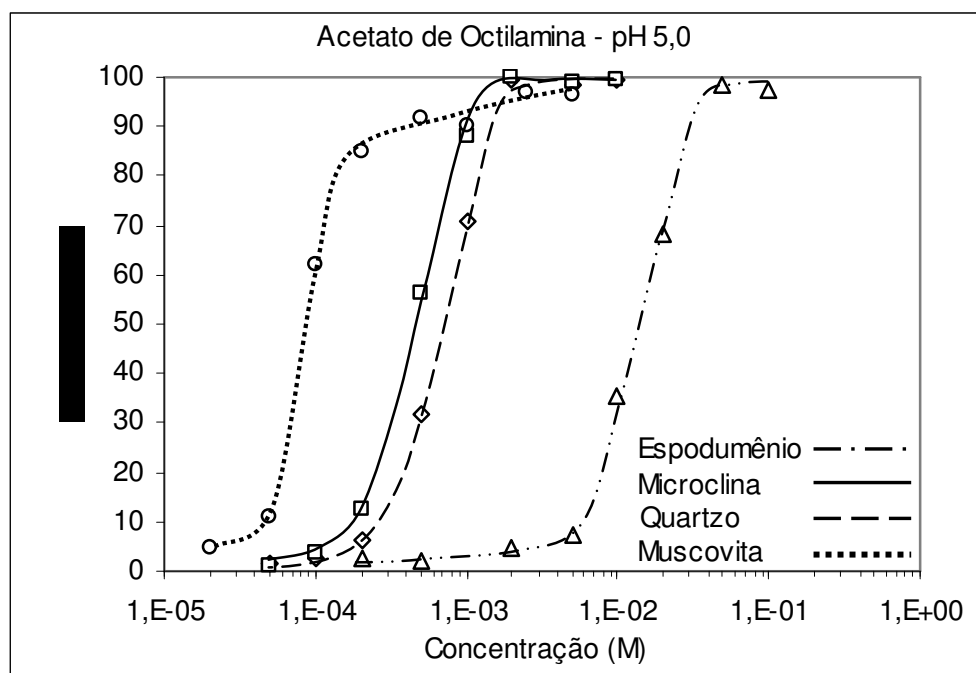


Figura 5.8. Microflotação em pH 5,0 variando-se a concentração de octilamina.

Considerando-se somente a concentração de início de formação de hemimicelas, a menor diferença observada de flotabilidade ocorre entre o espodumênio e o quartzo seguida imediatamente pela diferença de flotabilidade do espodumênio em relação à microclina. A diferença de flotabilidade entre o espodumênio e a muscovita é significativamente maior que para os outros minerais. Porém, para efeito exclusivo de separação do espodumênio dos outros minerais, a diferença máxima, próxima de 90%, entre a flotabilidade do espodumênio e a flotabilidade dos outros minerais

estende-se desde a concentração de octilamina de $5 \times 10^{-3} \text{M}$ até $2 \times 10^{-3} \text{M}$. O mineral que impõe a limitação de extensão da faixa de separação para valores mais baixos de concentração é o quartzo. Os resultados mostram também uma boa possibilidade de separação da muscovita dos outros minerais em uma faixa de concentração de octilamina de $1 \times 10^{-4} \text{M}$ a $2 \times 10^{-4} \text{M}$ em pH 5,0.

A figura 5.9 mostra os resultados dos testes de microflotação em que se variou a concentração de dodecilamina em pH 5,0 para os quatro minerais investigados.

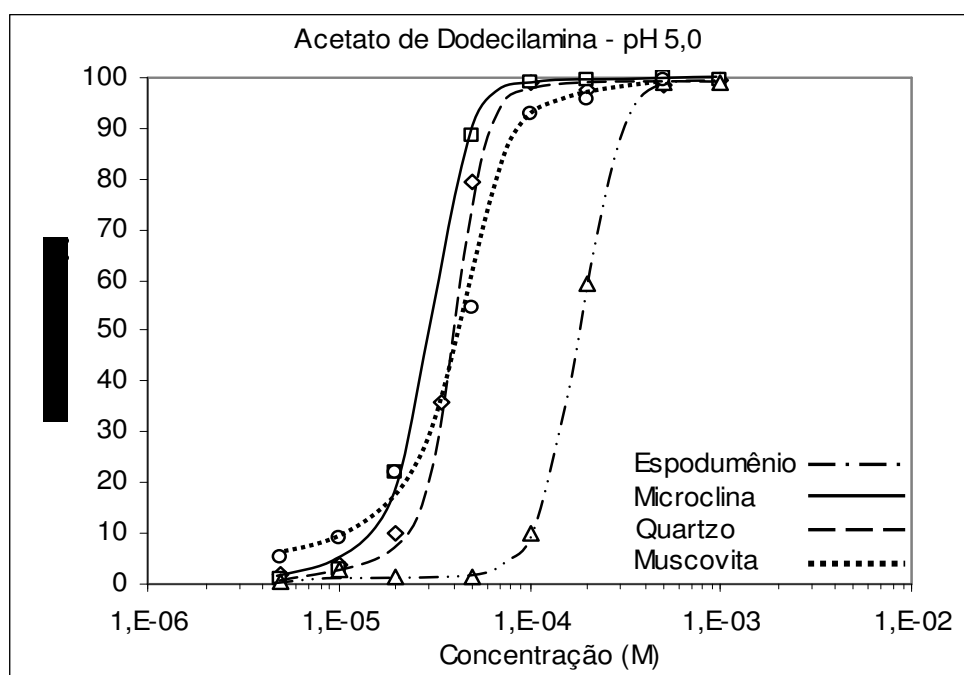


Figura 5.9. Microflotação em pH 5,0 variando-se a concentração de dodecilamina.

Os resultados obtidos com dodecilamina mostram que a diferença entre as concentrações críticas de início de flotação, entre o espodumênio e os outros minerais, diminuem em relação aos resultados alcançados com a octilamina. Observando-se somente a possibilidade de separação do espodumênio dos outros minerais, a janela de seletividade, 90% de diferença de flotabilidade como no caso da octilamina, situa-se entre as concentrações de $1 \times 10^{-4} \text{M}$ até $8 \times 10^{-5} \text{M}$. Cumpre ressaltar que agora, o mineral que se destaca na limitação da janela de seletividade já é a muscovita, devido à menor variação da sua concentração crítica de início de flotação em função do aumento do comprimento da cadeia hidrocarbônica, como comentado anteriormente.

A figura 5.10 mostra os resultados dos testes de microflotação com hexadecilamina, em que se variou a concentração do coletor em pH 5,0 para os quatro minerais investigados.

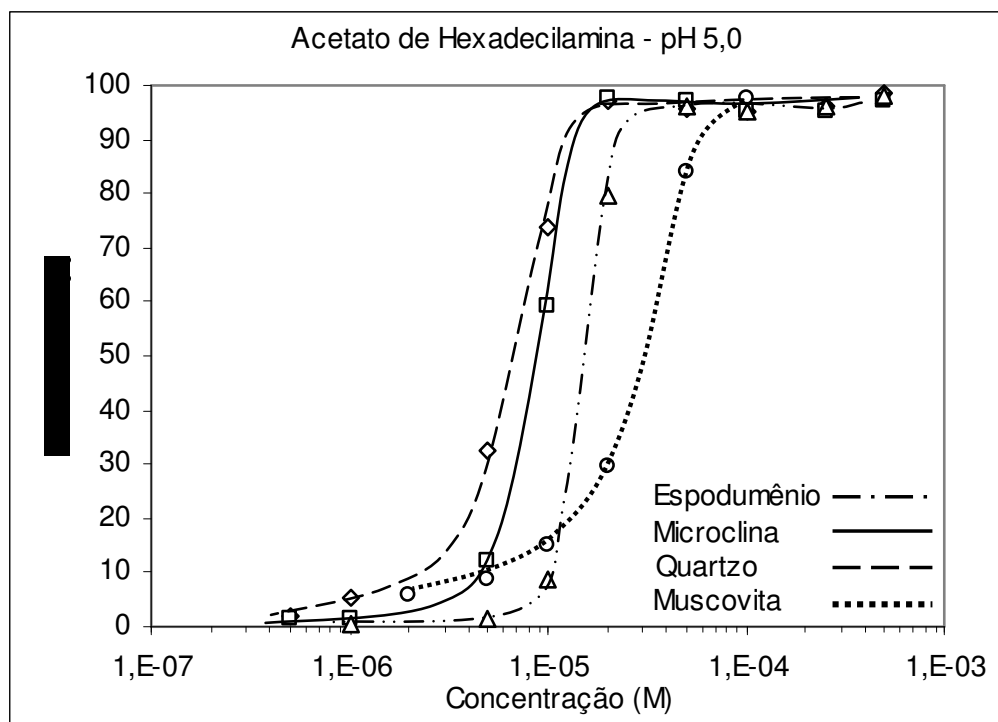


Figura 5.10. Microflotação em pH 5,0 variando-se a concentração de hexadecilamina.

Os resultados dos testes com hexadecilamina mostram que as concentrações críticas correspondentes ao início de formação de hemimicelas para o quartzo, microclina, espodumênio e muscovita, $2 \times 10^{-6} \text{M}$, $3 \times 10^{-6} \text{M}$, $1 \times 10^{-5} \text{M}$ e $1 \times 10^{-5} \text{M}$ respectivamente, estão muito próximas umas das outras. Nesta condição não há possibilidade de separação do espodumênio dos outros minerais. Atribui-se tal fato, no caso do quartzo, microclina e espodumênio, à importância relativa mais acentuada das forças de natureza hidrofóbica, originadas do maior comprimento da cadeia hidrocarbônica da amina, em comparação com as forças de origem eletrostática. A concentração crítica para o início da flotação da muscovita altera-se pouco em função do tamanho da cadeia hidrocarbônica da amina e a concentração crítica de hemimicelas dos outros minerais diminui sensivelmente com o aumento da cadeia. A combinação desses dois tipos de comportamento leva a que a flotabilidade da muscovita seja menor que a dos três outros minerais com o uso de hexadecilamina.

A figura 5.11 mostra a concentração de início de formação de hemimicelas em função do número de carbonos na cadeia da amina para os minerais estudados.

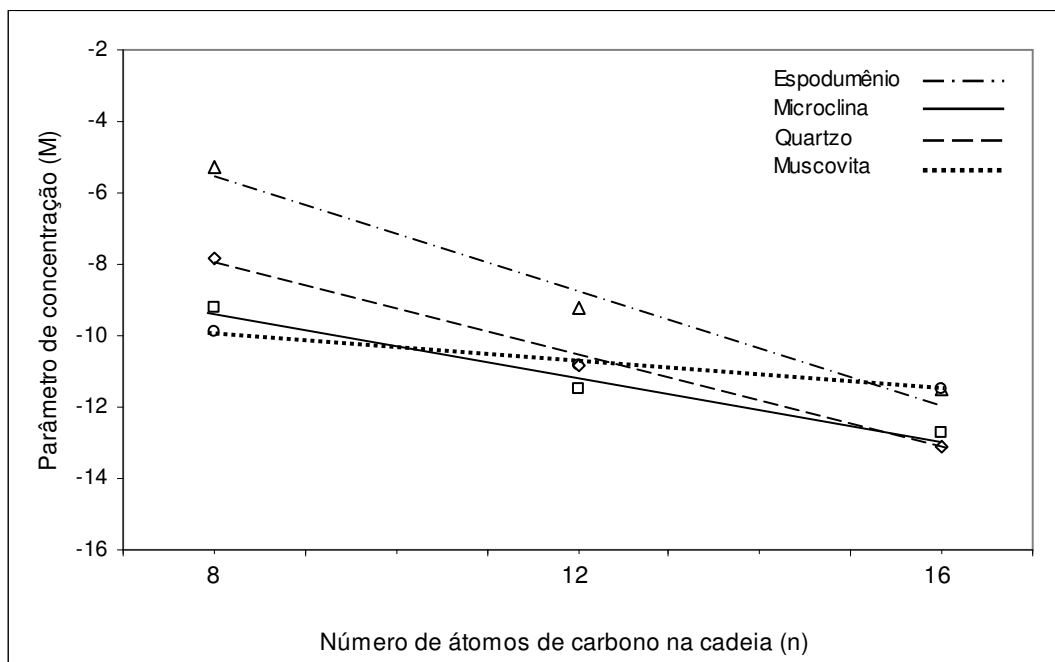


Figura 5.11. Concentração de início de formação de hemimicelas em função dos comprimentos de cadeia hidrocarbônica da amina.

A equação 5.1, devida a Fuerstenau⁽⁵⁶⁾, construída para justificar a teoria das hemimicelas a partir de analogia com cálculos equivalentes para teoria de formação de micelas em solução, tem sido eventualmente questionada na interpretação de seus resultados mas não no conceito de sua elaboração.

$$\ln C_{\text{Hemimicelas}} = (\Phi'/kT)n + \ln(\Gamma_i / 2r) + W'_e \quad (5.1)$$

Esta equação correlaciona a concentração de formação de hemimicelas, $\ln C_{\text{Hemimicelas}}$, com o número de carbonos, n , na cadeia do coletor. O termo (Φ'/kT) , inclinação da reta, permite definir o valor de Φ' , energia livre coesiva de wan der Waals que indica a alteração da energia do sistema quando um grupo CH_2 é removido de um ambiente aquoso. A inclinação da reta obtida no presente estudo de 0,7 para o quartzo, é menor que o valor de 1,0 obtido por Fuerstenau para quartzo com acetato de alquilaminas. A diferença de valores pode ser atribuída principalmente aos tempos de microflotação usados no presente trabalho, 1 minuto, comparado com os tempos de 5 segundos normalmente usados na construção desse tipo de curva e que permitem uma determinação muito mais precisa do valor exato da concentração de formação de hemimicelas, $C_{\text{hemimicelas}}$. De qualquer maneira é proposta uma interpretação relativa das inclinações diferentes das retas obtidas para os diferentes minerais estudados.

Como a inclinação da reta está ligada diretamente ao papel exercido pelos grupos CH_2 , **inclinação** = $-\Phi' / kT$, variações na inclinação poderiam indicar a importância relativa da cadeia no mecanismo de adsorção. Uma indicação da possibilidade desta análise é a diminuição da inclinação das retas da figura 5.11 na sequência decrescente espodumênio, quartzo, microclina e muscovita, como pode ser visto também na figura 5.12, que é a mesma sequência observada nos testes de flotabilidade destes minerais. Destaca-se ainda a reta associada à muscovita que corta todas as outras retas, figura 5.11, e cuja inclinação aproxima-se de zero, figura 5.12, como se fosse uma reta paralela em relação ao eixo que mostra o número de carbonos na cadeia.

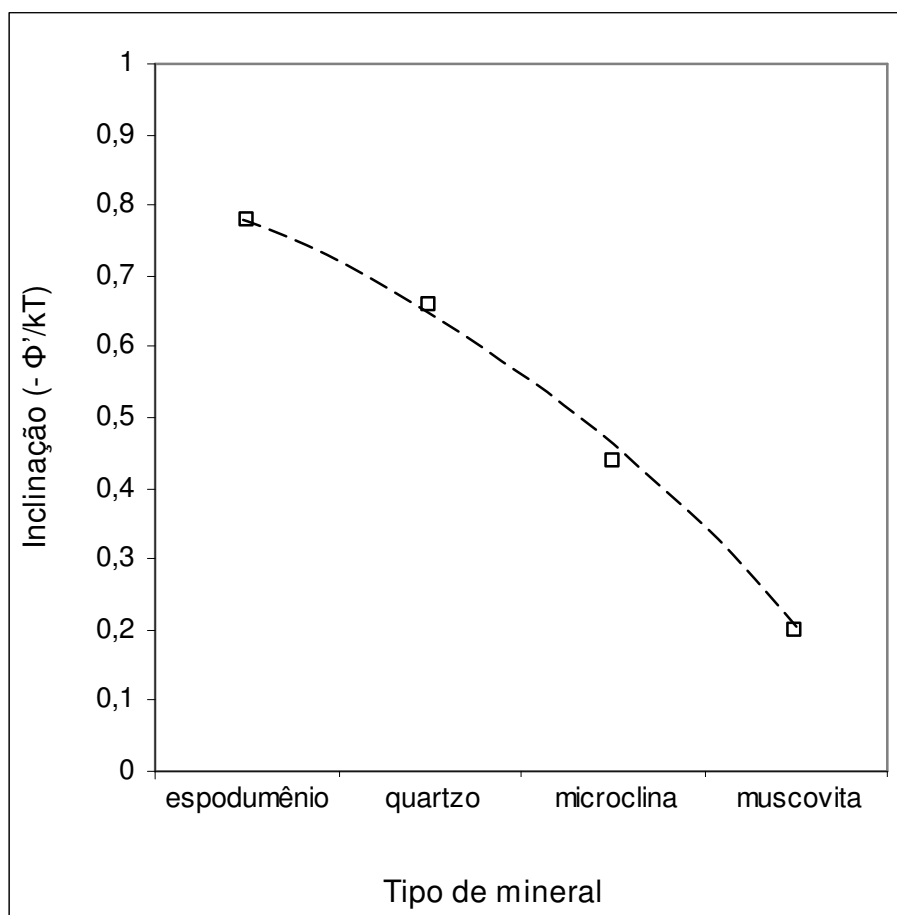


Figura 5.12. Inclinações das retas da figura 5.11 em função do tipo de mineral.

Os resultados dos testes de microflotação, quando se variou a concentração das aminas com diferentes comprimentos de cadeia, já indicavam a pequena dependência da muscovita com a concentração micelar crítica das aminas testadas.

5.2.1.3. Testes com Acetato de Octilamina

A figura 5.13 mostra os resultados da microflotação de quartzo, espodumênio, microclina e muscovita com acetato de octilamina, em faixa ampla de pH.

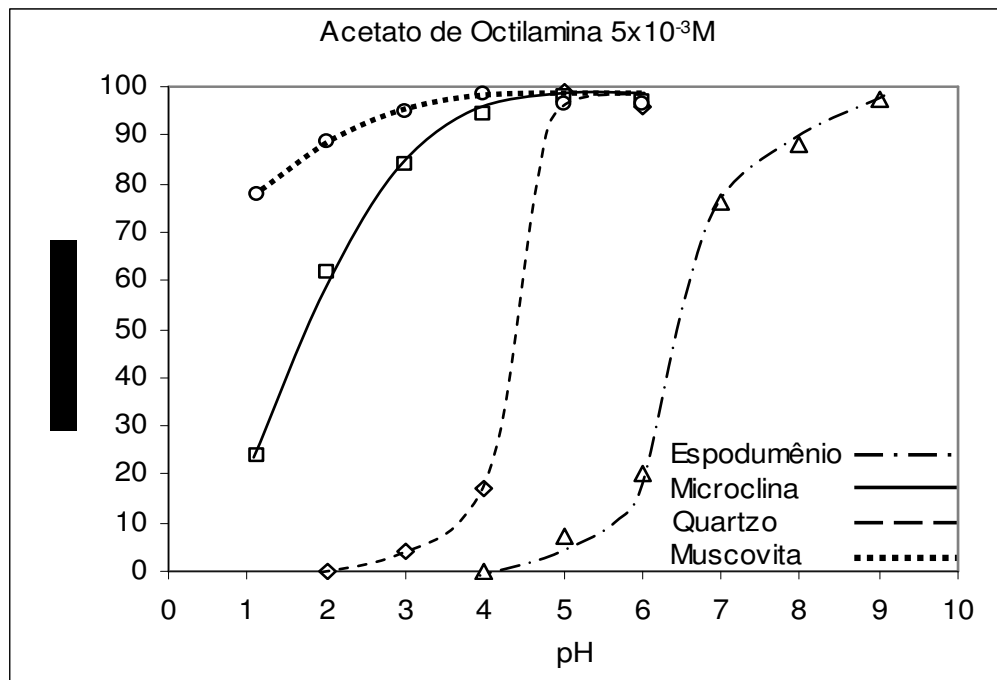


Figura 5.13. Microflotação com acetato de octilamina, $5 \times 10^{-3} \text{M}$, faixa ampla de pH.

Verifica-se na figura 5.12 que, para a concentração de octilamina de $5 \times 10^{-3} \text{M}$, a flotação da microclina assim como da muscovita alcança 100% em torno de pH 4. A flotação da muscovita permanece alta ao se caminhar para a faixa de pH ácido caindo suavemente para cerca de 80% em pH 1,0. A queda da flotação da microclina é mais acentuada que a da muscovita atingindo cerca de 20% em pH 1,0. A flotação do quartzo é nula em pH 2,0 e o início da flotação ocorre próximo a pH 3,0 alcançando 90% em pH 5,0. A flotação do espodumênio é nula em pH 4,0 e inicia-se entre pH 5,0 e 6,0 alcançando 75% em pH 7,0 e 100% próximo a pH 9,0. Tanto para a octilamina quanto para a dodecilamina, as concentrações selecionadas para construção das curvas de flotação em faixa ampla de pH, $5 \times 10^{-3} \text{M}$ e $1 \times 10^{-4} \text{M}$ respectivamente, correspondem às concentrações críticas de hemimicelas das aminas encontradas para o mineral espodumênio em pH 5,0. Com base nesse fato e comparando-se as curvas das aminas C_8 e C_{12} em faixa ampla de pH verifica-se uma natural diminuição da flotação dos minerais com a octilamina, exceção feita à muscovita. A queda da curva do quartzo imediatamente abaixo do pH 5,0 é forte e, ao contrário, as inflexões da curva do espodumênio são menos acentuadas com

octilamina do que com dodecilamina gerando uma possibilidade de separação do espodumênio (0,7 unidade de pH), menor que a obtida com dodecilamina.

5.2.2. Testes com Coletor Aniônico - Sulfonato de Sódio

5.2.2.1. Testes Iniciais com Dodecilsulfonato de Sódio

Os testes foram realizados com sulfonatos de sódio com cadeias alquílicas C_8 , C_{12} e C_{16} que serão referidos neste capítulo como octilsulfonato, dodecilsulfonato e hexadecilsulfonato.

Os resultados dos testes de microflotação de quartzo, espodumênio, microclina e muscovita com dodecilsulfonato em faixa ampla de pH são mostrados nas figuras 5.14 e 5.15.

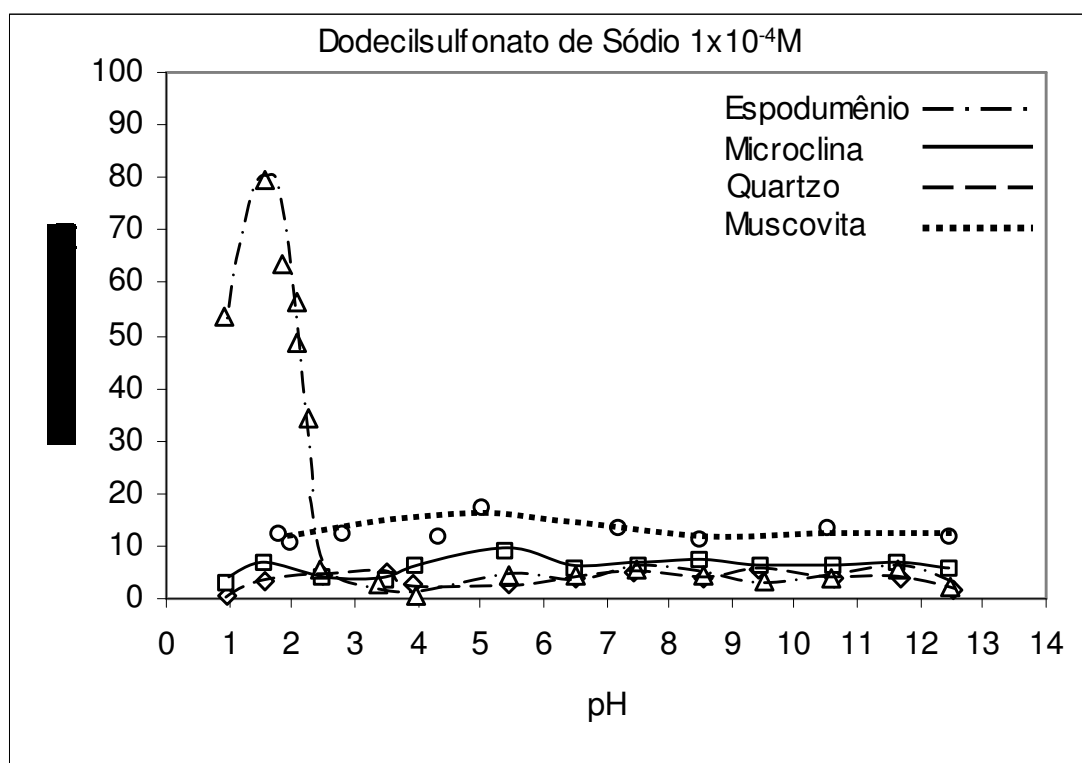


Figura 5.14. Testes de microflotação com dodecilsulfonato de sódio, $1 \times 10^{-4} M$, em faixa ampla de pH.

Verifica-se na figura 5.14 que o quartzo e a microclina mantêm baixa flotabilidade, em torno de 5%, desde pH 12,5 até pH 1,0. A flotabilidade da muscovita permanece praticamente inalterada no patamar de 12% em toda a faixa de pH. O espodumênio

tem sua flotabilidade próxima de 5% até pH 2,5 quando inicia um rápido crescimento alcançando um máximo de flotabilidade de 80% em pH 1,85, e que cai abruptamente após alcançado o máximo em pH 1,85. Comportamento idêntico foi observado no estudo de Valadão⁽¹⁵⁾ que usou um reagente comercial denominado genericamente de sulfonato de petróleo, porém não foram feitos testes para os outros minerais de pegmatito considerados neste trabalho. Apenas uma única referência na literatura⁽¹²⁰⁾, que remonta ao ano de 1938, e o trabalho de Valadão, foram encontrados descrevendo a flotação de espodumênio com sulfonatos em faixa ácida de pH. O trabalho de 1938 foi realizado com o uso de ácido hidrofúorídrico para a produção de um concentrado composto por uma mistura de feldspato e espodumênio. Como não foi atingido 100% de flotação na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{M}$, foram realizados testes com concentração de $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de dodecilsulfonato de sódio, figura 5.15.

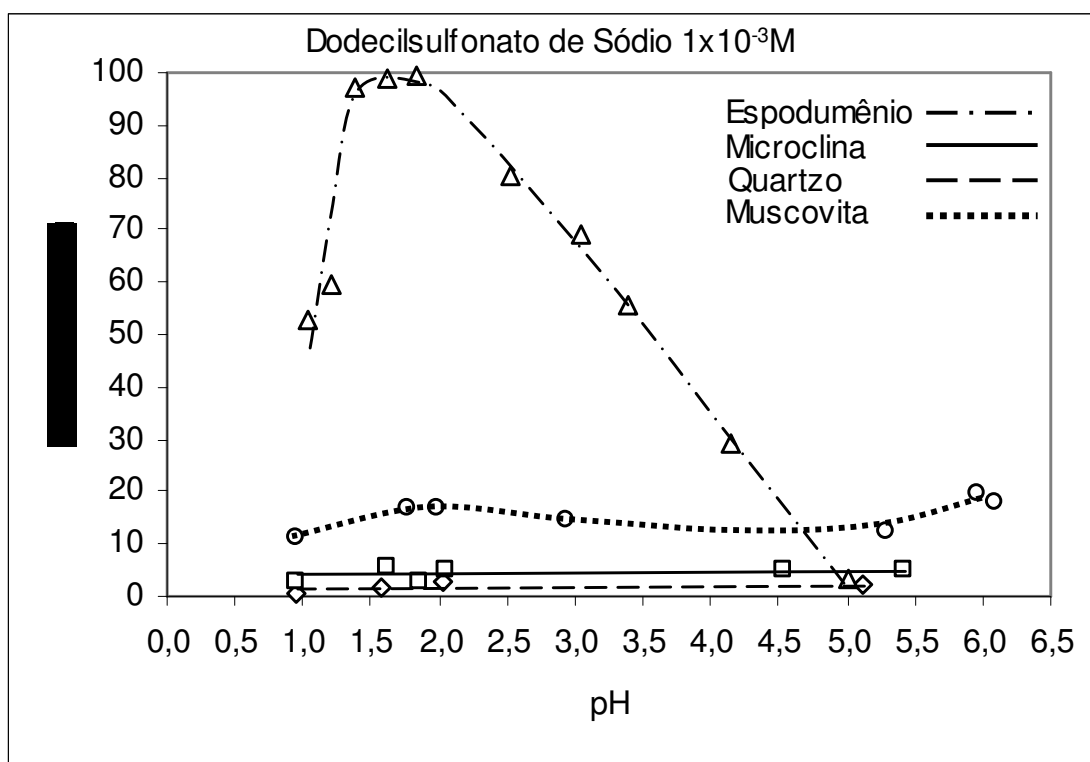


Figura 5.15. Testes de microflotação com dodecilsulfonato de sódio, $1 \times 10^{-3} \text{M}$, em faixa ácida de pH.

O uso de concentração mais elevada de dodecilsulfonato, $1 \times 10^{-3} \text{M}$, fez com que a flotação do espodumênio se iniciasse após pH 5 e permitiu que 100% de flotabilidade fosse obtida para o espodumênio. Nesta concentração de dodecilsulfonato já aparece uma faixa para a flotabilidade de 100% do espodumênio que se inicia em pH 1,85 e que se estende para valor de pH 1,40, ainda mais ácido. A flotabilidade dos outros

minerais permanece baixa e praticamente inalterada verificando-se apenas um pequeno aumento na flotabilidade da muscovita que passa para cerca de 16%. Dessa maneira caracteriza-se a viabilidade de separação do espodumênio dos outros minerais com o uso de dodecilsulfonato. Adicionalmente constata-se que a extensão da flotabilidade 100% do espodumênio para valor de pH mais ácido indica, preliminarmente, um provável mecanismo de adsorção orientado por forças de natureza eletrostática para o par sulfonato/espodumênio uma vez que o PCZ do espodumênio situa-se em torno de pH 3,0. Além dessa indicação deve ser lembrado que o pKa dos ácidos sulfônicos tem seu valor referido na literatura como <1,0. Calculando-se a dissociação aproximada do dodecilsulfonato com base no valor de pKa 1,0, equação 5.2 (equação de Henderson-Hasselbalch) obteve-se que cerca de 12% do dodecilsulfonato já se encontra na forma molecular o que provavelmente favorece a flotabilidade com a coadsorção das espécies iônica e molecular.

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{\text{espécie dissociada}}{\text{espécie molecular}} \right) \quad (5.2)$$

5.2.2.2. Testes com Espodumênio e Sulfonatos de Diferentes Tamanhos de Cadeia

A figura 5.16 mostra os resultados dos testes de microflotação do espodumênio em que se variou a concentração do coletor dodecilsulfonato em pH 1,85.

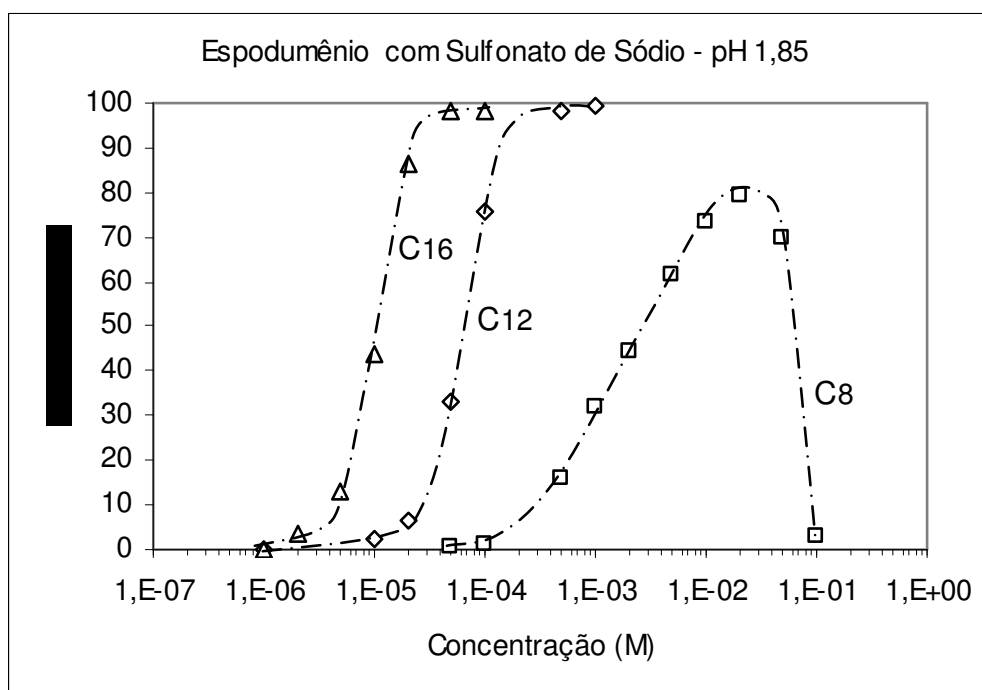


Figura 5.16. Flotabilidade do espodumênio em pH 1,85 com sulfonatos de diferentes comprimentos de cadeia.

Na figura 5.15 verifica-se que as concentrações críticas de hemimicelas para cadeias C_8 , C_{12} e C_{16} foram $1 \times 10^{-4} M$, $2 \times 10^{-5} M$ e $3 \times 10^{-6} M$, respectivamente, o que corresponde a um decréscimo de cerca de uma unidade grandeza para cada 4 carbonos adicionados. A curva do octilsulfonato mostra a flotabilidade do espodumênio crescendo até um máximo de 80% na concentração de $2 \times 10^{-2} M$ e caindo para 3% em $1 \times 10^{-1} M$. A queda da flotabilidade com o aumento da concentração do octilsulfonato é atribuída à queda da sua solubilidade, que tem seu limite em $4,6 \times 10^{-1} M$, com o alcance da CMC em solução próximo de $1,7 \times 10^{-1} M$.

5.2.2.3. Testes com Hexadecilsulfonato de Sódio

Como a flotabilidade máxima obtida com octilsulfonato foi de somente 80% selecionou-se uma dosagem de hexadecilsulfonato que garantisse 100% de flotabilidade com o objetivo de estender-se a faixa de flotação para valores menos ácidos de pH. Os resultados dos testes de microflotação de quartzo, espodumênio, microclina e muscovita com hexadecilsulfonato em faixa de pH neutra e ácida são mostrados na figura 5.17.

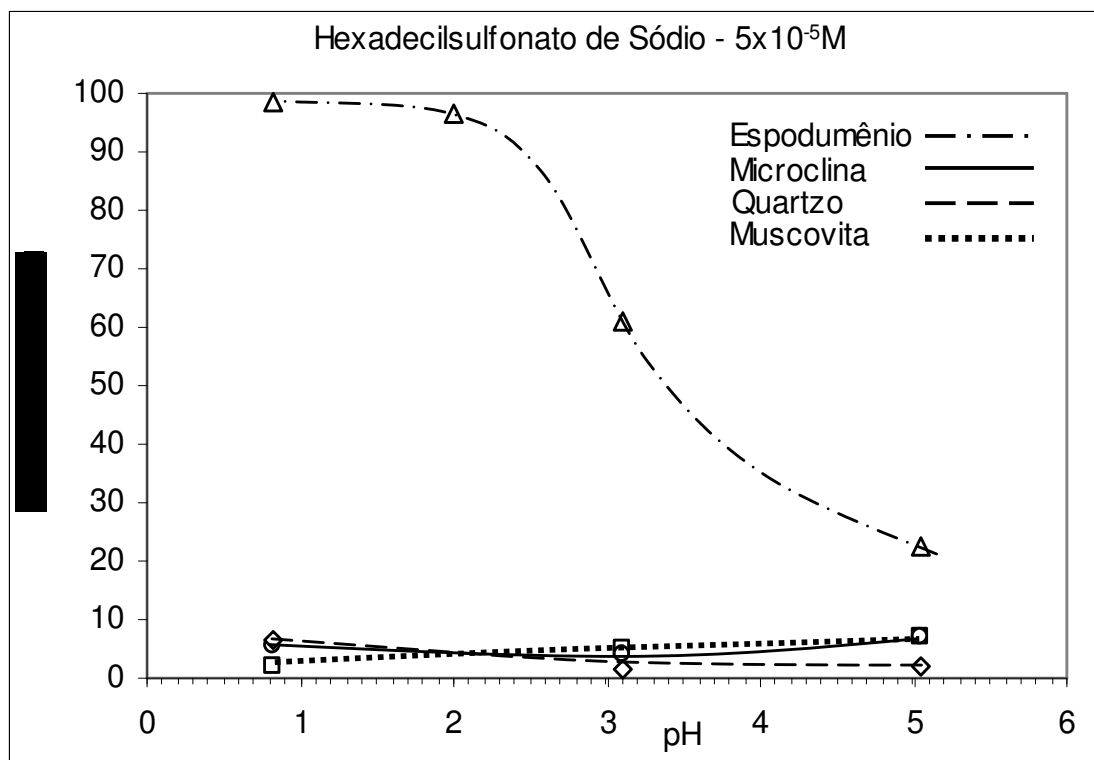


Figura 5.17. Testes de microflotação com hexadecilsulfonato de sódio, $5 \times 10^{-5} M$, em faixas neutra e ácida de pH.

Ao contrário do esperado, constata-se na figura 5.18 que apesar do pequeno aumento da flotabilidade do espodumênio a partir da região de pH pouco ácido, pH 5,0, o máximo valor de flotabilidade novamente é atingido imediatamente abaixo de pH 2,0. Mais uma vez a faixa de flotabilidade 100% é ampliada para valores mais ácidos, atingindo o valor de pH de 0,85 e fortalecendo a hipótese de prevalência do mecanismo de adsorção comandado por forças eletrostáticas. Os outros minerais mantiveram flotabilidade próxima de 5% em toda a faixa de pH pesquisada, mostrando novamente a possibilidade de separação do espodumênio dos outros minerais com o uso de dodecilsulfonato ou hexadecilsulfonato.

Na figura 5.18. é ilustrada a flotabilidade do espodumênio na presença de coletores catiônico e aniônico.

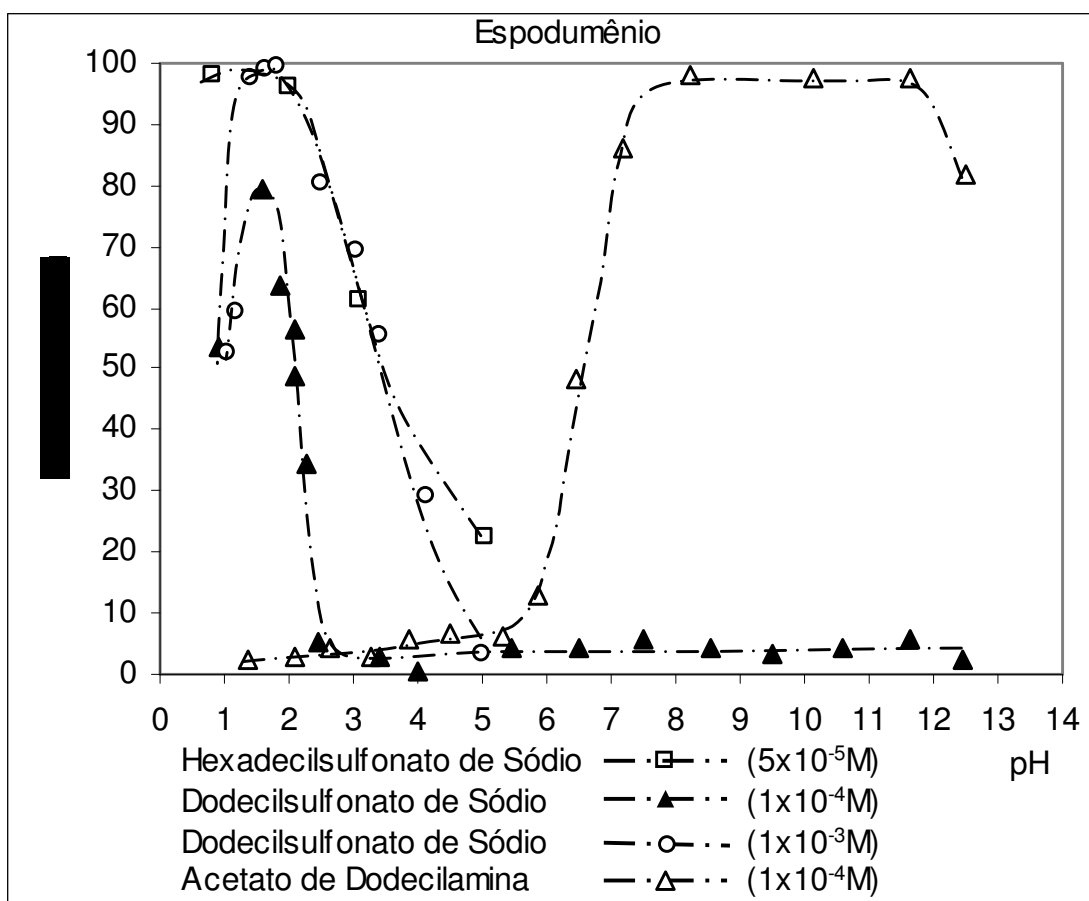


Figura 5.18. Flotabilidade do espodumênio em faixa ampla de pH com dodecilamina, dodecilsulfonato e hexadecilsulfonato.

Os dois fatos mais relevantes mostrados na figura 5.18 são:

- a convergência das curvas de flotabilidade de dodecilsulfonato e hexadecilsulfonato para um máximo em pH 1,85 com a ampliação da faixa de flotabilidade para valores de pH cada vez mais ácidos. Tanto o aumento da dosagem de coletor quanto o aumento da cadeia hidrocarbônica não ampliam a faixa de máxima flotabilidade para valores de pH menos ácidos;
- quando se contrapõem as curvas de flotabilidade do espodumênio com coletor catiônico, dodecilamina, e coletor aniônico, dodecilsulfonato, de mesmo comprimento de cadeia hidrocarbônica e concentrações idênticas de $1 \times 10^{-4} \text{M}$, as curvas se cruzam em valor de flotabilidade praticamente zero em torno de pH 3,0, que é exatamente o pH determinado para o PIE do espodumênio como será visto nos estudos de potencial zeta.

Esses dois fatos mostram de modo inequívoco que a adsorção das aminas primárias e dos sulfonatos na superfície do espodumênio ocorre devido à interação de natureza eletrostática entre o grupo polar do coletor e os sítios superficiais de carga contrária à do grupo polar do coletor. Em valores de pH acima do pH do PIE o espodumênio acontece a adsorção das aminas enquanto que a adsorção dos sulfonatos é nula. Ao contrário, em valores de pH abaixo do pH do PIE constata-se a adsorção dos sulfonatos e não há adsorção das aminas.

5.2.3. Testes com Coletor Aniônico - Oleato de Sódio

O oleato de sódio foi o primeiro coletor empregado para a flotação do espodumênio nas minas da Carolina do Norte na década de 40 e tem sido usado até hoje nas duas maiores operações industriais do mundo no Canadá e Austrália. A flotação é feita na faixa de pH 7,0 a 8,0 com prévia remoção das micas quando elas estão presentes no minério. Existe um razoável número de trabalhos publicados, porém são raríssimos os estudos detalhados de caráter fundamental. Apesar desta situação, está bem estabelecido que a adsorção do oleato no espodumênio na região de pH 7,0 ocorre por quimissorção do oleato na superfície do espodumênio. Esta parte da atual investigação buscou essencialmente acrescentar informações que possibilitem um melhor conhecimento das características de flotabilidade dos minerais que acompanham o espodumênio nos pegmatitos brasileiros. Os processos industriais existentes no mundo não expõem seus dados para o público, havendo inclusive leis específicas em alguns países que proíbem a divulgação de dados devido ao fato do lítio ser considerado um elemento estratégico em termos de energia nuclear.

5.2.3.1 Determinação do tempo de condicionamento

Como a reação de adsorção de oleato no espodumênio é caracterizada como uma quimissorção procurou-se determinar previamente a influência da cinética dessa reação nos tempos de condicionamento e coleta necessários para se obter 100% de flotabilidade como é mostrado na figura 5.19.

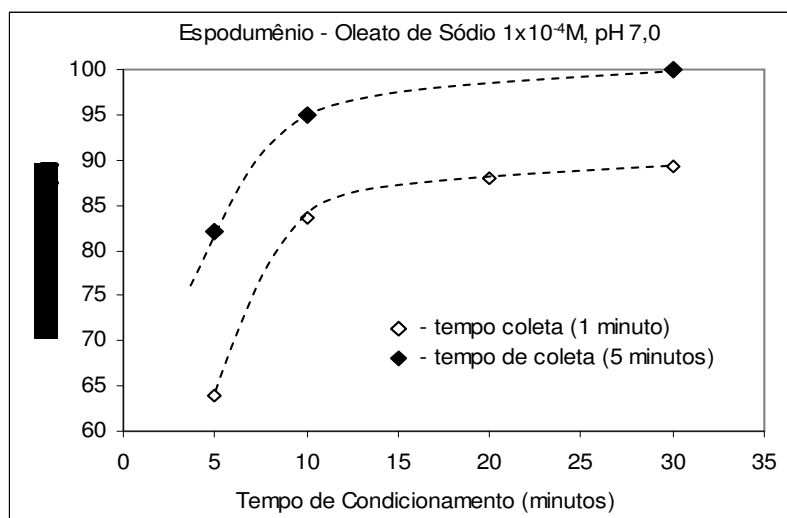


Figura 5.19. Influência do tempo de condicionamento na flotabilidade do espodumênio

Verifica-se na figura 5.19 que, para a concentração de oleato de $1 \times 10^{-4} \text{M}$, a curva de flotabilidade cresce rapidamente com o tempo de condicionamento a partir de 5 minutos e muda de inclinação em torno de 10 minutos e, a partir deste ponto, cresce suavemente até alcançar um valor máximo próximo de 30 minutos de condicionamento, independentemente do tempo de coleta. O menor valor de tempo de condicionamento testado, 5 minutos, foi selecionado para efeito de comparação uma vez que este foi o tempo de condicionamento usado com os outros tipos de coletores testados. O efeito do tempo de coleta também foi significativo e flotabilidade de 100% somente foi atingida com tempo de condicionamento de 30 minutos e tempo de coleta de 5 minutos, sendo estes tempos estabelecidos como padrão para todos os testes realizados com oleato de sódio de forma isolada.

5.2.3.2 Testes em Faixa Ampla de pH e Testes em Diferentes Concentrações - pH 7,0

Os resultados dos testes de microflotação de espodumênio com oleato de sódio em faixa ampla de pH são mostrados na figura 5.20.

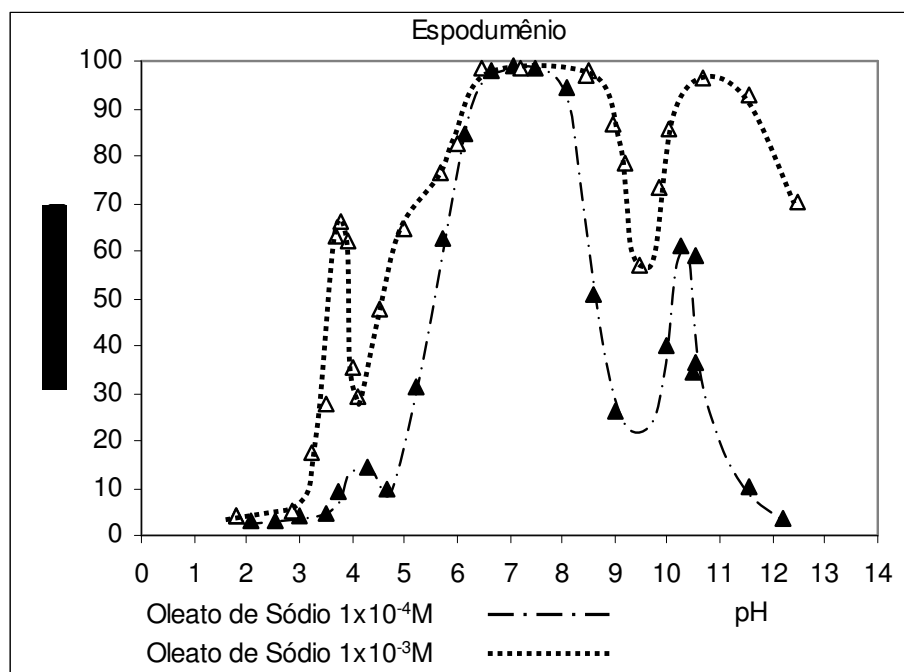


Figura 5.20. Microflotação do espodumênio com oleato de sódio; faixa ampla de pH.

As curvas da figura 5.20 mostram três regiões de pH onde ocorre significativa flotabilidade para o espodumênio com o oleato de sódio nas duas concentrações testadas de $1 \times 10^{-4} \text{M}$ e $1 \times 10^{-3} \text{M}$. A flotabilidade passa por valores máximos em torno de pH 3,9, pH 7,0 e pH 10,5. No que concerne à flotabilidade em pH 7,0 o resultado

obtido na presente investigação, é precisamente igual ao determinado por Soon⁽¹³⁾, que atribuiu esse fato à adsorção preferencial do oleato nos sítios de alumínio pertencentes ao plano de clivagem {110} do espodumênio formando um composto superficial estável de oleato de alumínio. Vale lembrar que a adsorção é feita com a carga de superfície do espodumênio contrária à carga negativa do grupo polar do oleato o que, na ausência de cátions metálicos em solução, não deixa dúvidas quanto à reação de quimissorção.

Para a alta flotabilidade em torno pH 4,0 ainda não existe consenso sobre o mecanismo de adsorção do oleato. Para alguns silicatos e óxidos como a sillimanita, zirconita, cromita e pirolusita, que também mostram aumento na flotabilidade com oleato na faixa de pH em torno de 4,0, este aumento tem sido justificado pela formação de hidroxicomplexo de alumínio (pirolusita não tem alumínio), impurezas de ferro e formação de hidroxicomplexo de ferro, ou simplesmente adsorção física⁽¹³⁾⁽³⁹⁾⁽⁴³⁾⁽¹²¹⁾. Para os silicatos e óxidos citados parece ser mais adequado atribuir tal fato à adsorção causada por forças eletrostáticas posto que todos os minerais citados têm PIE na faixa de pH de 5,5 a 7,5 e o término da flotabilidade em torno de pH 3,0 pode ocorrer devido à formação do precipitado coloidal descrita por Laskowski⁽²⁰⁾. Soon adicionou íons Fe^{3+} e Al^{3+} no seu experimento e como a flotabilidade aumenta em pH 4,0 na presença desses íons, ele atribuiu o pico em pH 4,0 à adsorção de hidroxicomplexos destes cátions, mas concluiu finalmente que o pico de flotabilidade em pH 4,0 é devido à impurezas de ferro na amostra usada em seus testes. Palmer⁽³⁹⁾ desconsidera o íon Al^{3+} como causador da alta flotabilidade em pH 4,0. Dois tipos de cromita foram usados e o tipo com 4 vezes menos teor de alumínio mostra uma flotabilidade em pH 4,0 que é praticamente o dobro da flotabilidade da cromita com maior teor de alumínio. A alta flotabilidade da cromita foi atribuída à adsorção física do oleato. A alta flotabilidade do espodumênio em torno de pH 10,5 não foi constatada no trabalho de Soon sendo no entanto curiosamente detectada por Palmer⁽³⁹⁾ no seu estudo sobre cromita que também detectou o pico de flotabilidade em pH 4,0. A alta flotabilidade em pH 10,5 foi considerada como sendo causada pela dissolução, hidrólise e adsorção de FeOH^+ .

Como tanto o pico de flotabilidade em pH 4,0 quanto o pico em pH 10,5 foram detectados e impurezas de ferro estão presentes na amostra da presente investigação, os picos de flotabilidade em pH 4,0 e pH 10,5 ocorrem provavelmente devido à interação do oleato com o íon férrico.

A microflotação de quartzo, espodumênio, microclina e muscovita com oleato de sódio na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{M}$, em faixa ampla de pH, são mostrados na figura 5.21.

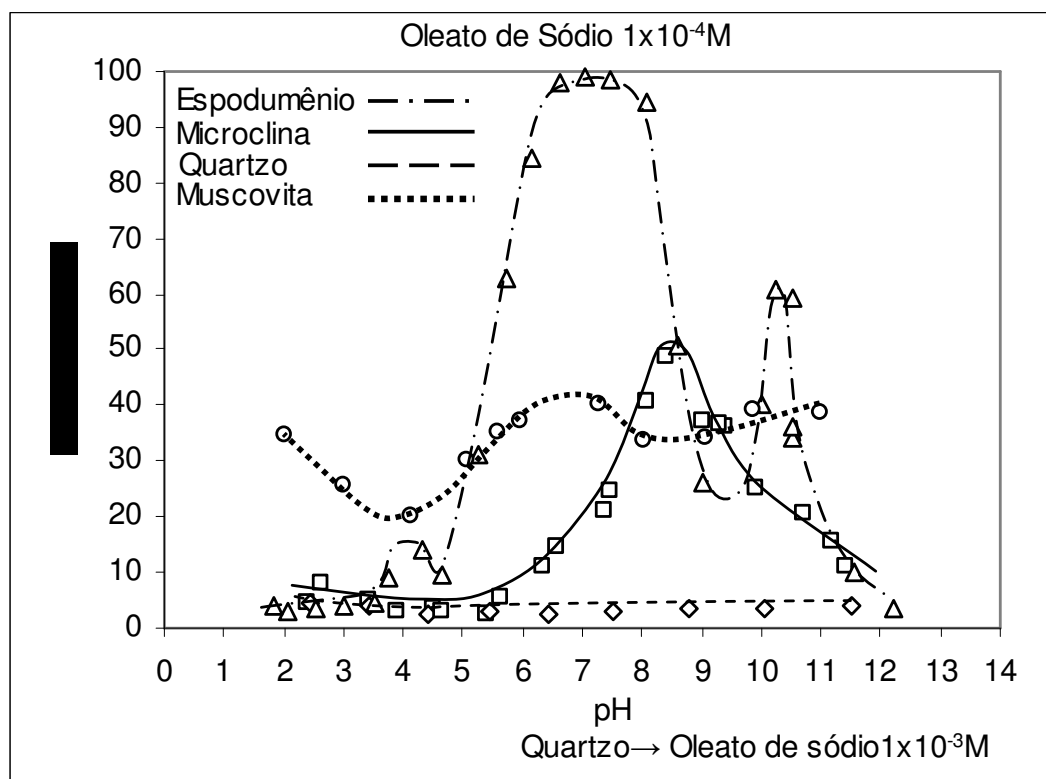


Figura 5.21. Microflotação, quatro minerais, com oleato de sódio; faixa ampla de pH.

O quartzo, como esperado, mostra flotabilidade próxima de zero em toda a faixa de pH. A muscovita, ao contrário do quartzo, mostra flotabilidade variando entre 20% e 40% em toda a faixa de pH com um pico de flotabilidade em pH 7,0. Santana Neto⁽¹²²⁾, usando oleato de sódio $2 \times 10^{-5} \text{M}$, encontra para a muscovita valores de flotabilidade variando de 20% a 35% e uma inflexão na curva em pH 7,0 quando a flotabilidade muda do patamar de 20% para 35%. O máximo de flotabilidade observado em torno de pH 7,0 foi encontrado também por Zhengh⁽¹²³⁾ para a flotabilidade de diferentes tipos de micas sintéticas com oleato de sódio e por Santana Neto na microflotação de muscovita com sulfonato de petróleo. Como a carga de superfície da muscovita é negativa nesta região, a adsorção dos coletores aniônicos indica um mecanismo que não é controlado, pelo menos primordialmente, por atração eletrostática. Estima-se que, além de adsorção física secundária, devido à existência de moléculas neutras do oleato nesta região de pH, a adsorção possa ocorrer de duas maneiras:

- quimissorção do oleato nos sítios de alumínio nas arestas da muscovita em analogia com o mecanismo de adsorção do oleato no espodumênio;
- adsorção do oleato nos sítios de cátions K^+ da superfície sendo controlada pela reação de dissolução do potássio. Apesar de diversos autores⁽¹²⁴⁾⁽¹²⁵⁾ mostrarem que, em temperatura ambiente, a dissolução de K^+ pra diferentes tipos de mica mostra dependência pouco significativa com o pH, sempre ocorre um mínimo na dissolução em torno de pH 6,0 a 7,0, conforme mostrado na figura 5.22⁽¹²⁴⁾.

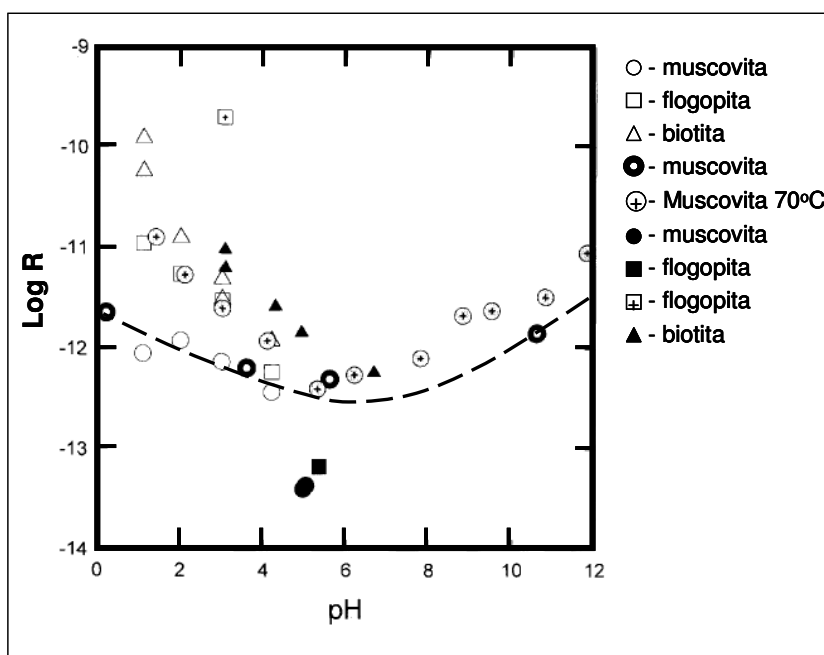


Figura 5.22. Dissolução de micas em função do pH. $R = k_H^+ (a_{H^+})^n$ onde k é uma constante, a_{H^+} é atividade do íon H^+ e n é um fator determinado experimentalmente.

A figura 5.23, construída com a muscovita usada no presente estudo, mostra, indiretamente, a dissolução da mica através da variação da condutância e do potencial zeta de uma suspensão de muscovita em pH 2,5.

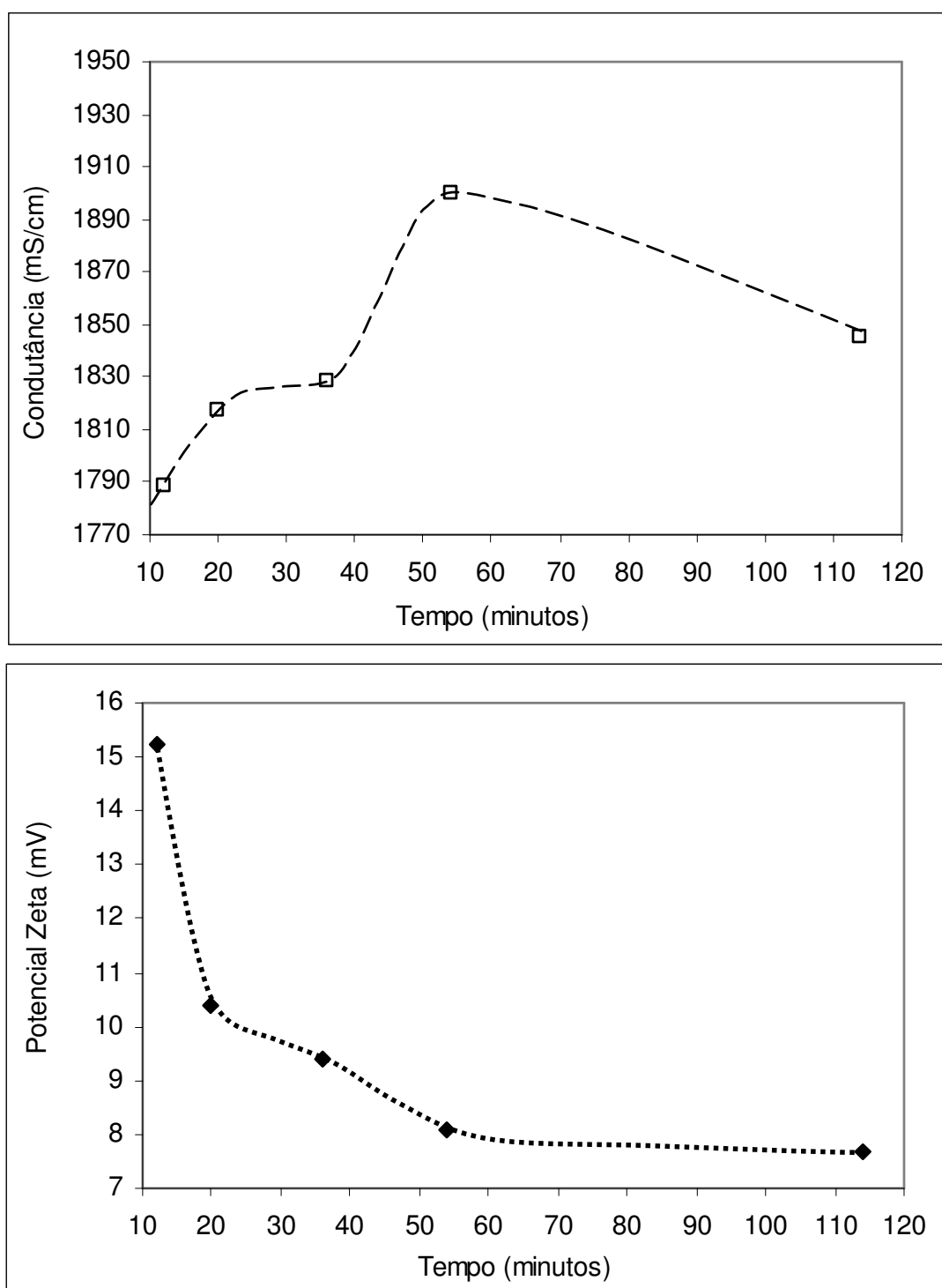


Figura 5.23. Condutância específica e potencial zeta da muscovita em função do tempo ($\mu\text{S}/\text{cm} = \text{microSiemens}/\text{centímetro}$).

Independentemente da natureza do mecanismo de adsorção do oleato, fica claro que a flotabilidade da muscovita, em torno de 40%, na mesma região de máxima flotabilidade do espodumênio impede a separação eficiente destes dois minerais. Daí a necessidade de flotação da muscovita previamente á do espodumênio nos processos industriais existentes.

A flotabilidade da microclina permanece próxima de zero desde valores de pH muito ácidos e começa a crescer em pH 5,5, alcança valor máximo de 49% em pH 8,5 e retorna a valores muito baixos em pH 11,5. Os testes de microflotação de Azevedo⁽¹²⁶⁾, realizados com microclina originária de pegmatitos do Rio Grande do Norte, mostram valores de 39% a 32% para a flotabilidade, usando-se de oleato de sódio como coletor, na faixa de pH de 7,5 a 9,0, respectivamente. Estes valores são equivalentes aos obtidos nos testes do presente estudo.

A figura 5.24 mostra os resultados dos testes de microflotação em que se variou a concentração do oleato de sódio em pH 7,0 para os quatro minerais investigados.

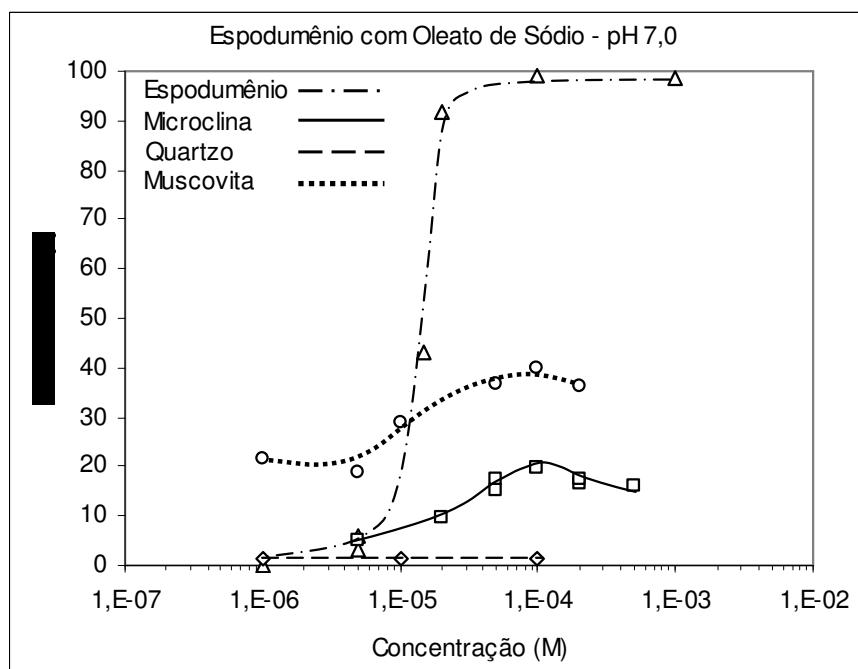


Figura 5.24. Microflotação em pH 7,0 variando-se a concentração de oleato de sódio.

A figura 5.24 mostra que o início da flotação do espodumênio em pH 7,0 acontece em concentração de oleato entre $5 \times 10^{-6} \text{M}$ e $1 \times 10^{-5} \text{M}$ e alcança seu valor máximo, próximo de 100% a partir de $2 \times 10^{-5} \text{M}$ de oleato mantendo-se neste patamar até o valor máximo de concentração de oleato testado de $1 \times 10^{-3} \text{M}$. A flotabilidade da muscovita situa-se

na faixa de 20% desde $1 \times 10^{-6} \text{M}$ até $1 \times 10^{-5} \text{M}$ quando aumenta e atinge um valor máximo de cerca de 40% em $1 \times 10^{-4} \text{M}$. A microclina parte de 5% de flotabilidade na concentração de $5 \times 10^{-6} \text{M}$ e atinge o máximo de 20% em $1 \times 10^{-4} \text{M}$. O quartzo não flota na faixa de concentração investigada, $1 \times 10^{-6} \text{M}$ até $1 \times 10^{-4} \text{M}$.

A melhor condição de separação do espodumênio corresponde à faixa de concentração de oleato de $5 \times 10^{-5} \text{M}$ a $1 \times 10^{-4} \text{M}$, pois a flotabilidade do espodumênio já é estável em 100% com a flotabilidade da microclina situando-se em torno de 15% e a do quartzo sendo próxima de zero. Valores mais baixos de concentração levariam a perdas significativas na flotabilidade do espodumênio e valores mais altos aumentariam a presença de microclina no material flotado. Como a flotabilidade da muscovita é de 40%, seria, sem dúvida, mais adequada a sua flotação prévia.

5.2.3.3 Testes com Amilopectina

Objetivando-se verificar a depressão seletiva de quartzo, microclina e espodumênio com amido, processo usado na operação industrial canadense, foram realizados testes de microflotação, figuras 5.25 e 5.26, com amilopectina e acetato de dodecilamina, $1 \times 10^{-4} \text{M}$, como coletor em pH 7,0 e pH 3,0.

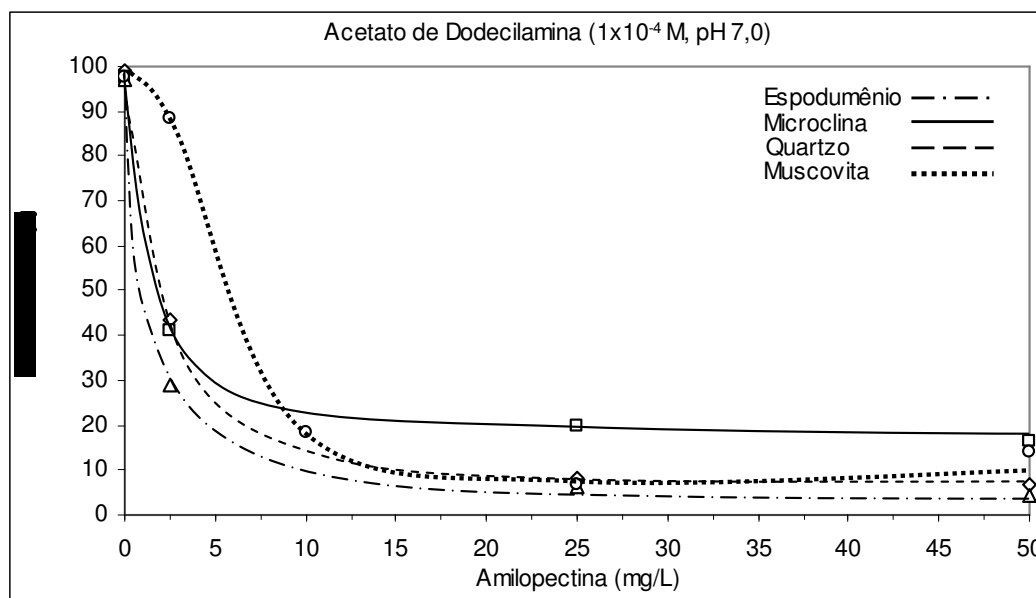


Figura 5.25. Microflotação em pH 7,0 variando-se a concentração de amilopectina.

Em pH 7,0 a muscovita mostrou flotabilidade mais elevada em uma faixa muito estreita de dosagem de amilopectina, 2,5mg/L a 7,5mg/L, a qual não permite uma definição clara de possibilidade de separação. A partir de 10,0mg/L a microclina ainda mostra

uma flotabilidade de 20% enquanto os outros minerais mantêm-se em torno de 5%. Sem o uso de amilopectina a flotabilidade dos quatro minerais foi de 100% como obtido anteriormente nos testes de flotação de dodecilamina em faixa ampla de pH.

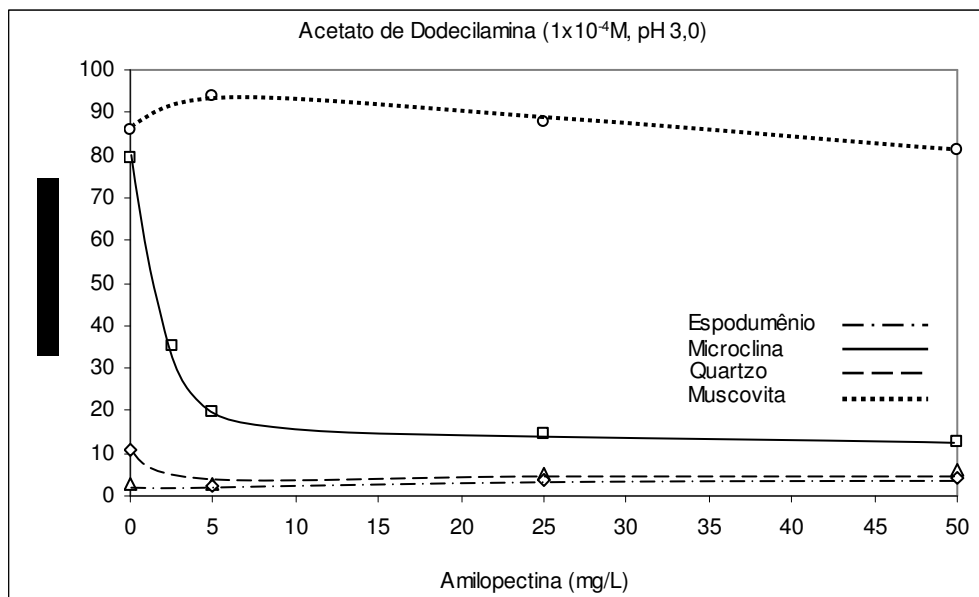


Figura 5.26. Microflotação em pH 3,0 variando-se a concentração de amilopectina

Os resultados obtidos em pH 3,0 mostram uma ampla faixa de dosagem de amilopectina, 7,5mg/L a 25,0 mg/L, em que existe uma diferença de flotabilidade de 80% entre a muscovita, que é flotada, e a microclina que mantém sua flotabilidade em 15%. De 25,0 mg/L até 50,0 mg/L a diferença de flotabilidade entre a muscovita e a microclina cai para cerca de 70%. Tanto o espodumênio quanto o quartzo já apresentavam flotabilidade praticamente zero em pH 3,0 com a dosagem de dodecilamina usada nos testes de depressão. A natureza do mecanismo de adsorção da amilopectina na microclina e não adsorção na muscovita carece de estudos específicos e detalhados, porém a característica já comentada da rápida dissociação de íons K^+ da superfície da muscovita provavelmente dificulta a adsorção da amilopectina neste mineral.

Como resumo da adsorção de oleato na superfície do espodumênio, os resultados obtidos na presente investigação confirmam aqueles obtidos por outros pesquisadores mostrando que a adsorção é seletiva em relação ao quartzo e microclina. A adsorção na muscovita é tal que sua flotabilidade prejudica fortemente a seletividade do processo, havendo necessidade de se realizar uma separação anterior da muscovita, para posteriormente se realizar a flotação do espodumênio com oleato em pH 7,0.

5.2.4. Testes com Coletor Anfotérico - Diaminadioleato

A separação de feldspato de quartzo na região de pH 2,0 com o uso de ácido hidrofúorídrico é uma tecnologia consagrada em todo o mundo. No entanto o uso de ácido hidrofúorídrico, devido ao seu efeito potencialmente danoso ao meio ambiente, fez com que Vidyadhar ⁽²¹⁾ desenvolvesse estudo onde o uso do coletor anfotérico, diaminadioleato, possibilitou a separação destes dois minerais sem o uso de ácido hidrofúorídrico. As diferenças de flotabilidade foram acentuadas com o uso do diaminadioleato. Com base nos resultados de Vidyadhar e os resultados positivos obtidos no presente trabalho com o uso de aminas para a separação do espodumênio dos outros minerais que foram estudados, o uso de diaminadioleato também foi investigado. A microflotação de quartzo, espodumênio e microclina com diaminadioleato em faixa ampla de pH é mostrada nas figura 5.27 e 5.28.

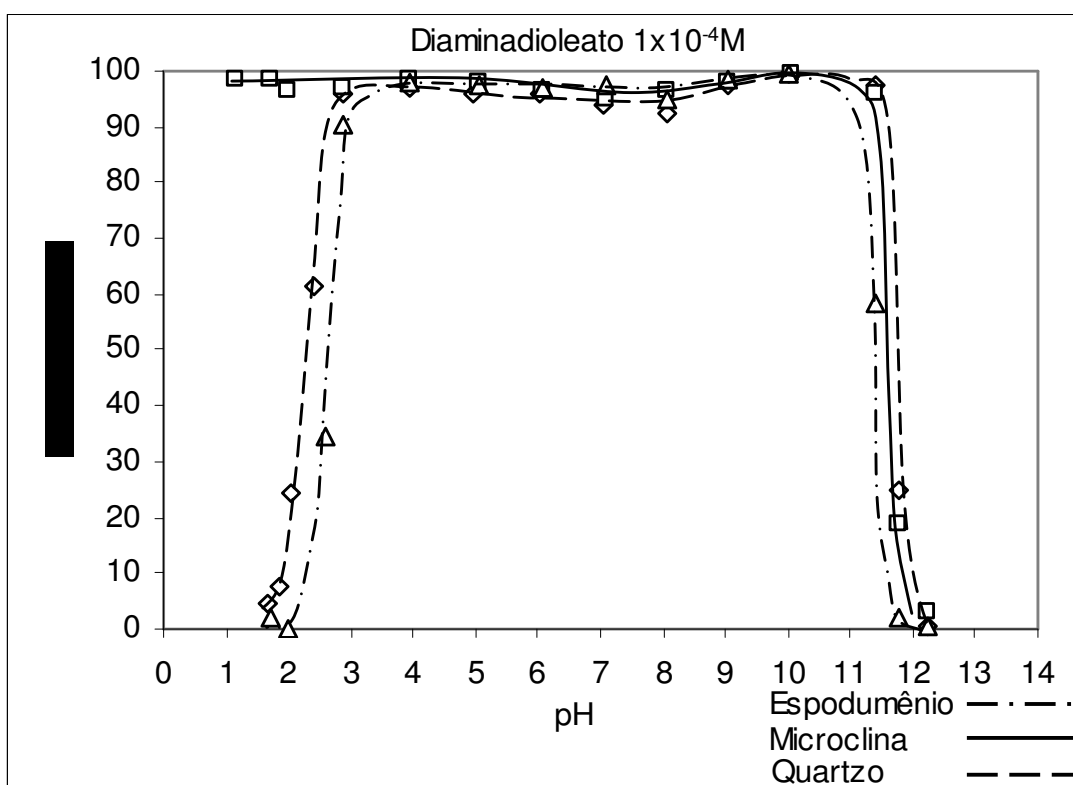


Figura 5.27. Microflotação com diaminadioleato, $1 \times 10^{-4} M$, em faixa ampla de pH.

As curvas da figura 5.27, para concentração de diaminadioleato de $1 \times 10^{-4} M$, indicam que os três minerais mostraram altíssima flotabilidade desde pH 12,5 até pH 3,0 quando a flotabilidade do quartzo e espodumênio decresce rapidamente para zero entre valores de pH 2,0 a 1,5. A flotabilidade da microclina continua 100% até pH 1,18

que foi o menor valor testado de pH. Não há, portanto, possibilidade de separação do espodumênio do quartzo nesta situação. Como a adsorção do diaminadioleato conduz a uma muito maior hidrofobização das superfícies dos minerais, quando se compara com a mesma dosagem de dodecilamina na figura 5.1, optou-se por diminuir a dosagem para $1 \times 10^{-5} \text{M}$, como é mostrado na figura 5.28.

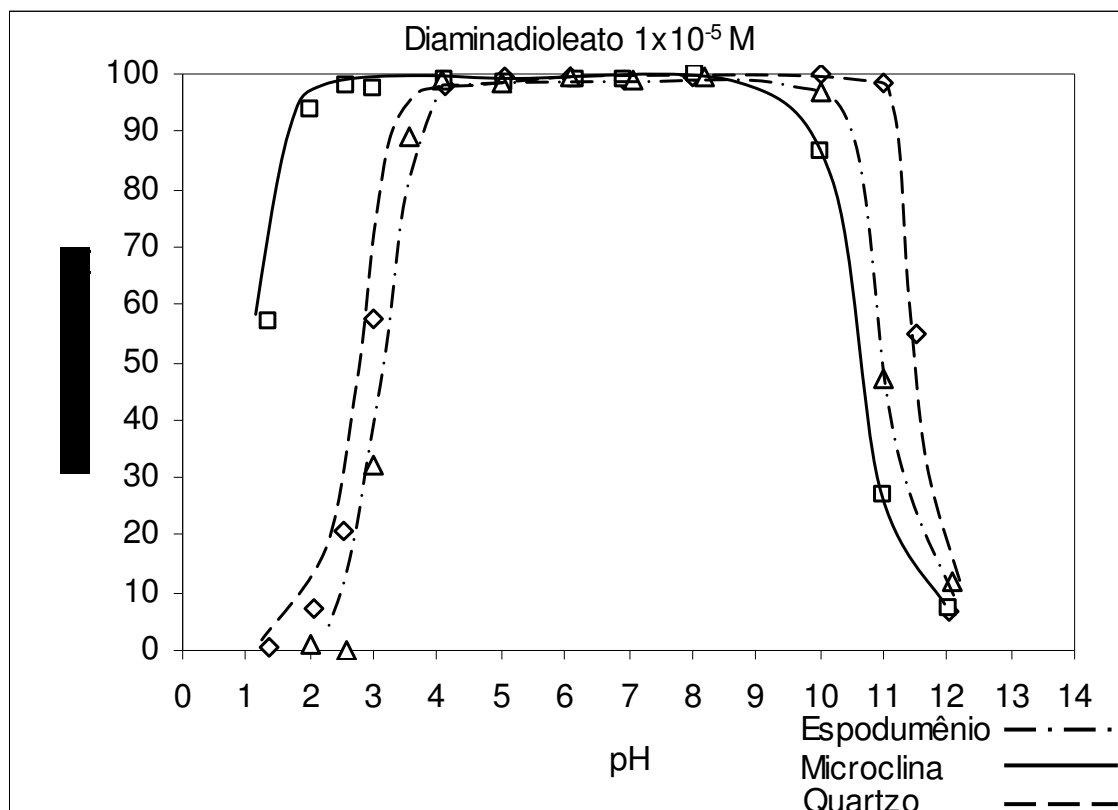


Figura 5.28. Microflotação com diaminadioleato, $1 \times 10^{-5} \text{M}$, em faixa ampla de pH.

Os resultados da figura 5.28 mostram que a flotabilidade diminuiu nos valores extremos de ambos os lados da faixa de pH testada e os valores de flotabilidade obtidos para o quartzo e microclina próximo ao pH 2,0 são praticamente idênticos aos de Vidyadhar para esta concentração de coletor. Porém não há diferença de flotabilidade que permita a separação seletiva entre o quartzo e o espodumênio. Os resultados obtidos com dodecilamina em pH 5 mostravam para essa concentração, $1 \times 10^{-5} \text{M}$, que a flotabilidade dos três minerais era incipiente desde pH 2,0 até pH 8,0. A flotabilidade com diaminadioleato em pH 5,0 agora é de 100% e em pH 2,0 continua a grande diferença de flotabilidade entre a microclina e quartzo reforçando a potencialidade de uso deste coletor na flotação de feldspato sem o uso de HF.

Mais uma vez foi diminuída a concentração de diaminadioleato buscando-se eventual seletividade entre a flotabilidade do espodumênio e os outros minerais.

Os resultados dos testes de microflotação de quartzo, espodumênio e microclina em faixa ampla de pH e concentração de diaminadioleato de $2,5 \times 10^{-6} \text{M}$ são mostrados na figura 5.29.

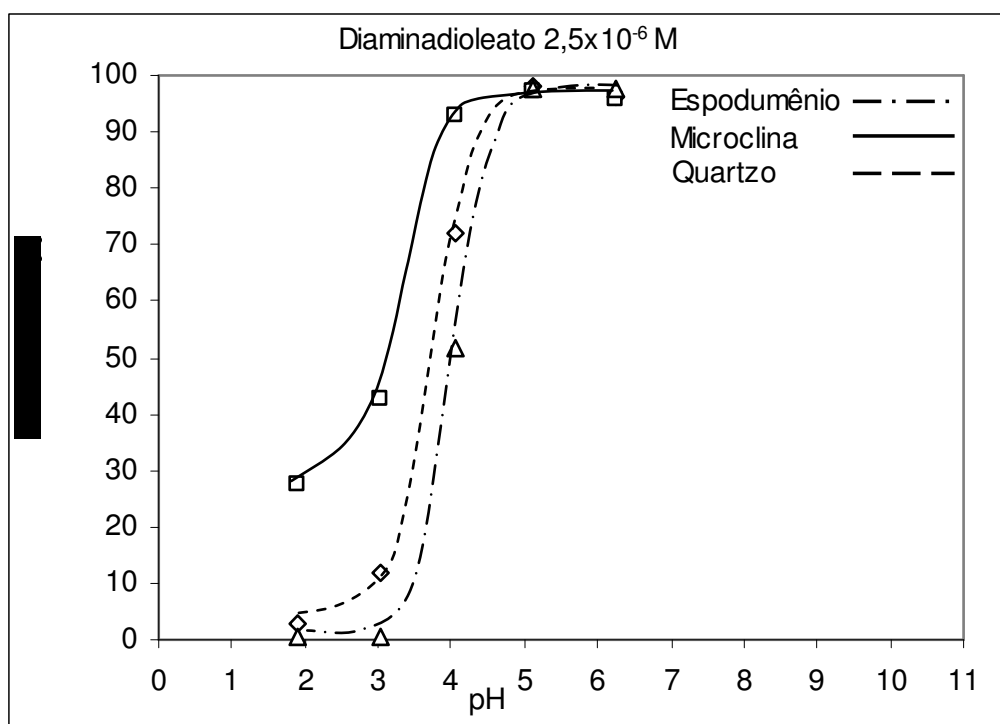


Figura 5.29. Microflotação com diaminadioleato, $2,5 \times 10^{-6} \text{M}$, em faixa ampla de pH.

Ainda nesta concentração a flotabilidade dos três minerais permanece 100% em pH 5,0. A queda, que se inicia imediatamente abaixo de pH 5,0, acontece ao mesmo tempo para o quartzo e espodumênio com suas curvas de flotabilidade muito próximas atingindo um mínimo em pH 2,0. Já com relação à microclina pode-se visualizar que o pH em que se inicia a formação de hemimicelas situa-se em algum valor abaixo de pH 2,0 enquanto para o quartzo e o espodumênio a concentração crítica de hemimicelas ocorre próximo a pH 3,0. Entretanto o crescimento da flotabilidade da microclina ocorre de forma mais suave, se comparado com as curvas correspondentes às maiores dosagens de diaminadioleato testadas anteriormente, de tal forma que não há diferença aparente de flotabilidade para que se obtenha a separação de qualquer um dos minerais.

A figura 5.30 mostra os resultados dos testes de microflotação em que se variou a concentração do diaminadioleato em pH 3,5 para os três minerais investigados.

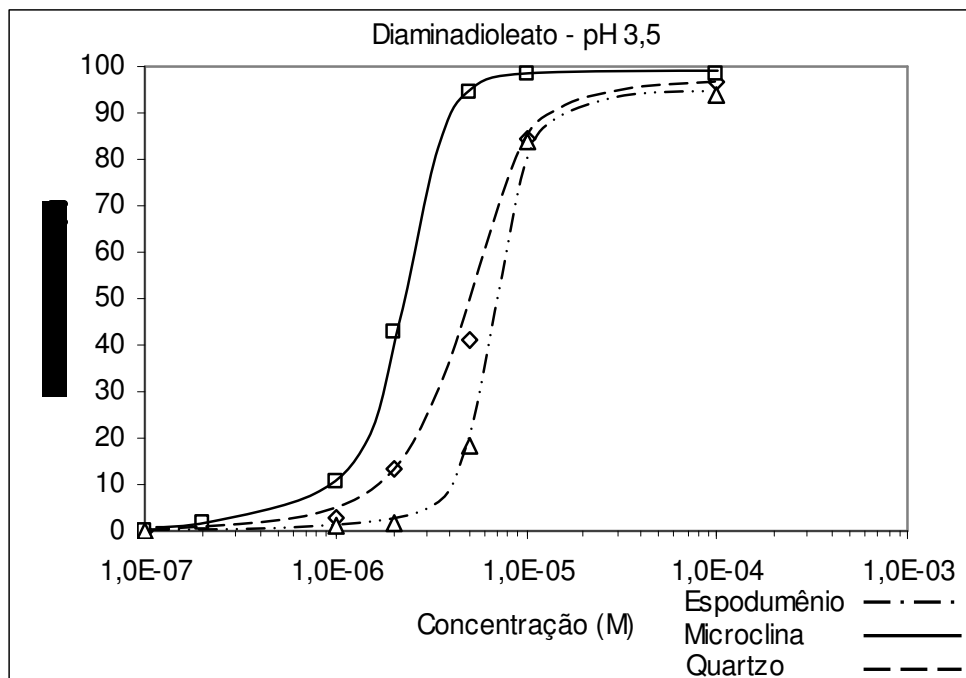


Figura 5.30. Microflotação em pH 3,5 variando-se a concentração de diaminadioleato.

Tendo em vista o resultado dos testes anteriores em dosagem de diaminadioleato de $2,5 \times 10^{-6} \text{M}$, mostrando a remota possibilidade de seletividade na flotabilidade dos três minerais, foram realizados testes em pH 3,5, onde se inicia a formação de hemimicelas para o espodumênio, variando-se a concentração do coletor anfotérico. Apesar de se verificar uma diferença de flotabilidade de 85% entre a microclina e o espodumênio em uma concentração de diaminadioleato exata de $4 \times 10^{-6} \text{M}$, qualquer mínima variação dessa concentração levaria à drástica diminuição da diferença de flotabilidade entre estes dois minerais. Além desta situação as curvas para o quartzo e espodumênio não mostram diferenças de flotabilidade que viabilizem a seletividade na flotação.

A alta flotabilidade obtida com o coletor diaminadioleato é atribuída à coadsorção de íons da diamina e moléculas neutras do dioleato na faixa de pH ácida e neutra em que se verificou anteriormente a possibilidade de separação do espodumênio com dodecilamina. Os testes com misturas de amina e oleato, que serão mostrados posteriormente, indicam que uma relação de 10/1 de dodecilamina/oleato já é suficiente para produzir enormes diferenças na flotabilidade destes minerais se comparado com a flotabilidade destes mesmos minerais sem a mistura dos coletores.

5.2.5. Testes com Misturas de Coletores

Os testes com misturas de coletores foram realizados com o objetivo de se obter possíveis vantagens, na adsorção conjunta dos coletores, que levassem a uma melhoria na flotabilidade diferencial dos minerais, que acompanham o espodumênio em grande parte dos pegmatitos no mundo

5.2.5.1. Mistura de Amina com Sulfonato

Os testes que tiveram a amina como único coletor mostraram resultados promissores que indicaram ser possível a separação do espodumênio com alto grau de seletividade em pH 5,0. A mistura de amina com sulfonato poderia ser benéfica tanto no sentido de acentuar as diferenças de flotabilidade quanto diminuir o consumo de reagentes. Embora a muscovita não tenha sido usada em grande parte dos testes com mistura de reagentes, testes específicos com as melhores condições obtidas com quartzo microclina e espodumênio foram realizados para a muscovita.

A figura 5.31 mostra os resultados da microflotação em que se usou a mistura de acetato de dodecilamina na concentração de $2 \times 10^{-5} \text{M}$ e dodecilsulfonato de sódio.

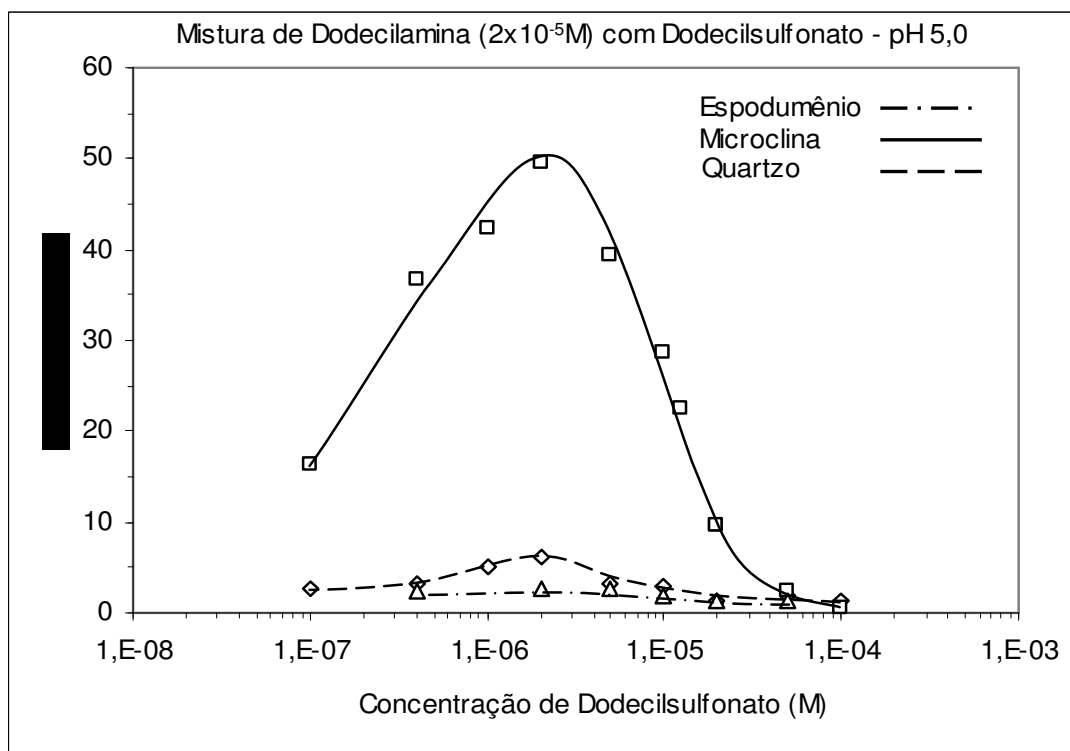


Figura 5.31. Testes de microflotação com misturas de reagentes. Concentração de dodecilamina fixa em $2 \times 10^{-5} \text{M}$ e variando-se a concentração de dodecilsulfonato.

A concentração de dodecilamina selecionada, $2 \times 10^{-5} \text{M}$, corresponde à flotabilidade praticamente nula do espodumênio e ao início de formação de hemimicelas para os outros minerais em pH 5,0. Os resultados mostram que em concentrações baixas de sulfonato a flotabilidade da microclina está em torno de 20%, cresce com o aumento da concentração até atingir o máximo de 50% em $2 \times 10^{-6} \text{M}$ de sulfonato, cai para 10% em $2 \times 10^{-5} \text{M}$ e logo após alcança valor próximo de zero na concentração de $5 \times 10^{-5} \text{M}$ de sulfonato. A flotabilidade do quartzo praticamente não é afetada pela adição de sulfonato enquanto o espodumênio permanece sem flutuar.

A figura 5.32 mostra a flotabilidade em função da fração de dodecilsulfonato na concentração dos dois reagentes em solução.

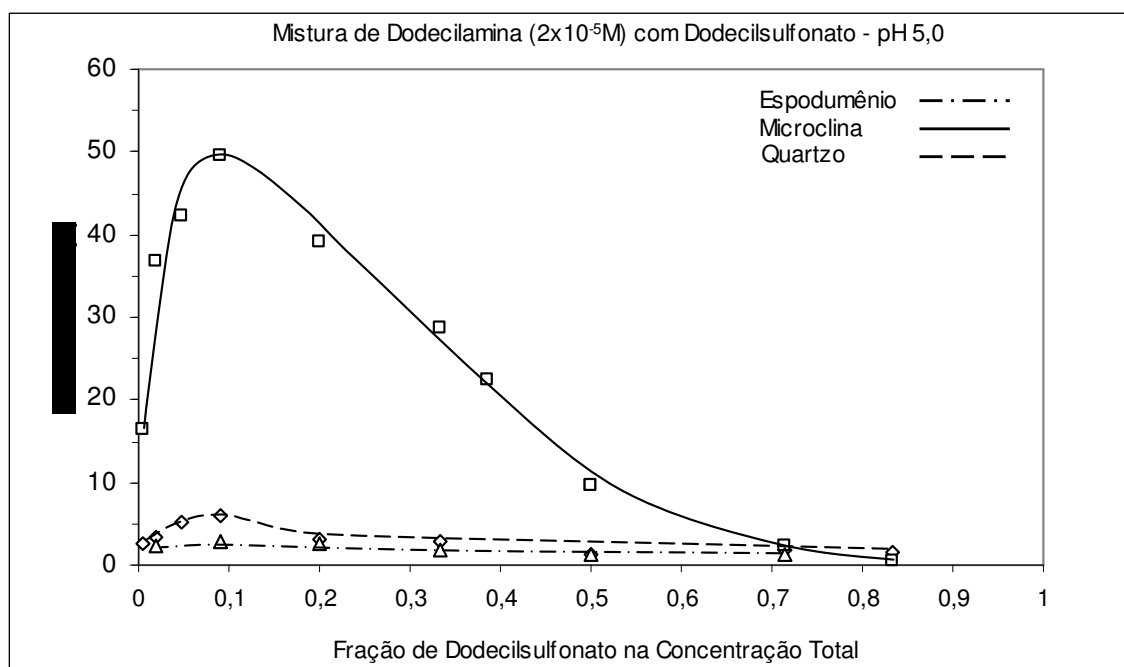


Figura 5.32. Mistura de reagentes. Fração de dodecilsulfonato em relação a concentração dos dois reagentes.

O efeito do dodecilsulfonato na flotação da microclina e quartzo é máximo quando as proporções relativas dos dois reagentes, dodecilamina/sulfonato, é de 0,9/0,1, e é muito pequeno, cerca de 10%, quando a proporção é de 1/1. Considerando-se que em pH 5,0 os dois reagentes encontram-se quase que totalmente dissociados e têm cargas de grupos funcionais opostas, o máximo de flotabilidade na proporção de 0,91/0,1 pode ser considerado como a melhor condição de coadsorção entre espécies moleculares neutras, geradas como produto da interação entre os dois reagentes, e os íons de dodecilamina. Uma indicação da consistência deste mecanismo é a baixíssima

flotabilidade quando a proporção entre os dois reagentes é de 1/1, significando uma associação quase completa entre as duas espécies iônicas em solução com a conseqüente diminuição da adsorção.

Foi escolhida uma segunda concentração fixa de amina, $3,5 \times 10^{-5} \text{M}$, correspondendo a uma condição em que o espodumênio continua sem flotar e o par quartzo/microclina tem flotabilidade média de 30 a 60%. As figuras 5.33 e 5.34 mostram os resultados dos testes com as misturas nas duas concentrações fixas de dodecilamina.

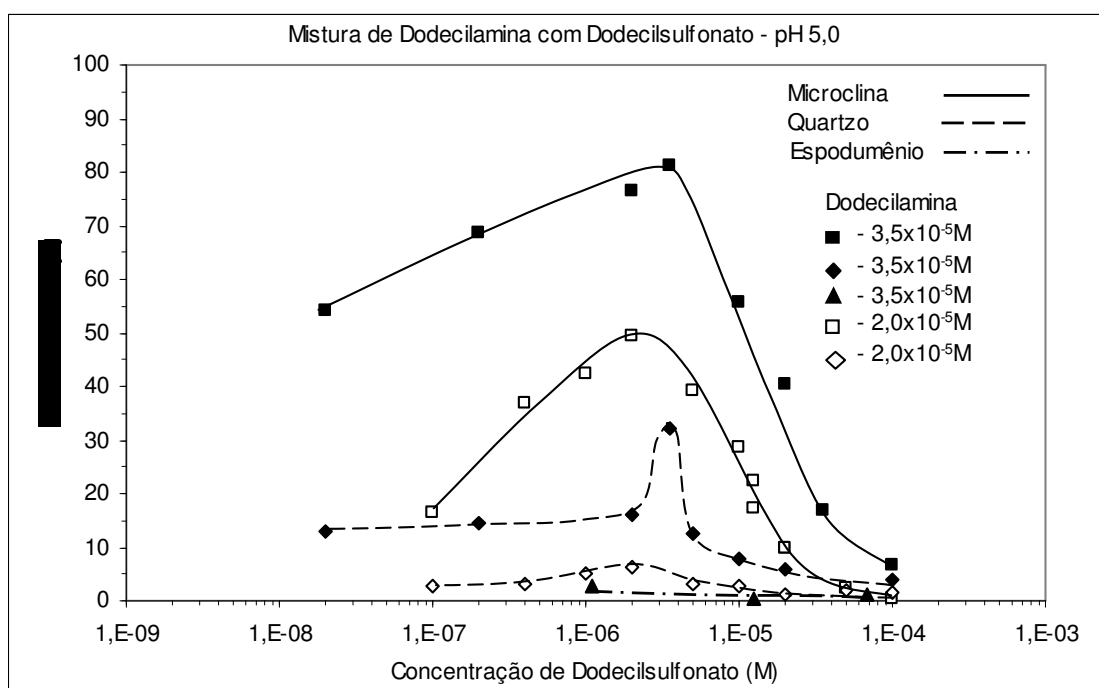


Figura 5.33. Concentrações de dodecilamina fixas em $2 \times 10^{-5} \text{M}$ e $3,5 \times 10^{-5} \text{M}$ variando-se a concentração de dodecilsulfonato.

Para a maior concentração fixa de dodecilamina testada, $3,5 \times 10^{-5} \text{M}$, o efeito da concentração do sulfonato na microclina é muito parecido com o efeito mostrado na curva de concentração $2 \times 10^{-5} \text{M}$. A principal diferença é o pico máximo de flotabilidade que é alcançado agora na concentração de $3,5 \times 10^{-6} \text{M}$. A flotabilidade do quartzo, é apenas moderada nesta situação porém ocorre um pico de valor 33% em $3,5 \times 10^{-6} \text{M}$. Novamente o espodumênio não é afetado pela concentração de sulfonato.

A figura 5.34 mostra a flotabilidade em função da fração de dodecilsulfonato em relação à concentração dos reagentes coletores para a maior concentração fixa de dodecilamina de $3,5 \times 10^{-5} \text{M}$.

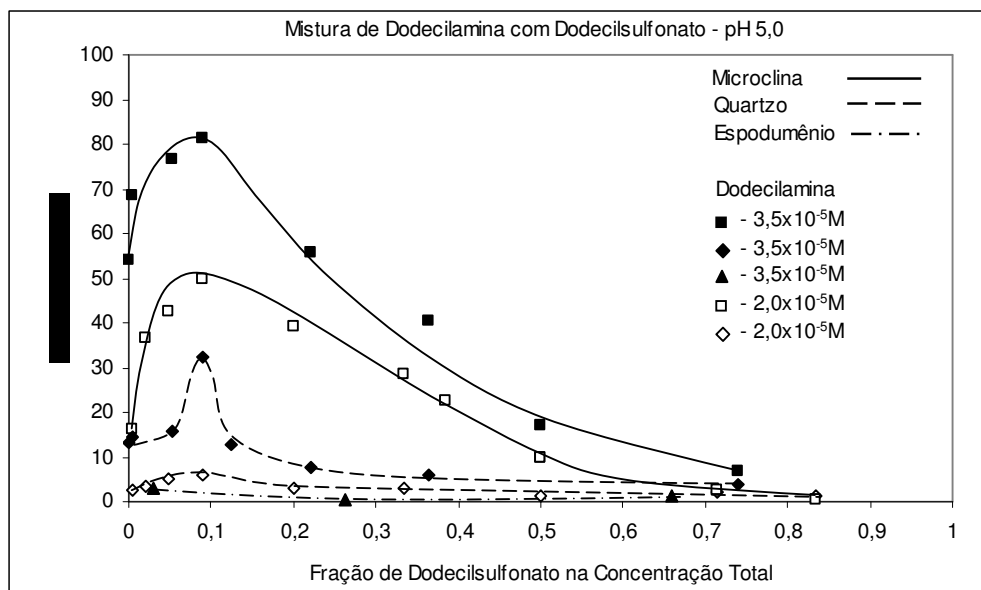


Figura 5.34. Concentrações de dodecilamina fixas em $2,5 \times 10^{-5} \text{M}$ e $3,5 \times 10^{-5} \text{M}$ e variação da fração de dodecilsulfonato na concentração dos dois reagentes.

Mais uma vez verifica-se que o efeito do dodecilsulfonato na flotação da microclina é máximo quando as proporções relativas dos dois reagentes, dodecilamina/dodecilsulfonato, é de 0,9/0,1 e que decresce rapidamente ao se ultrapassar esse valor mostrando uma flotabilidade residual de 16% na proporção de 1/1. Apesar da flotabilidade do quartzo mostrar um máximo na mesma relação ela é insuficiente para qualquer melhoria na seletividade em relação à flotação do espodumênio. É interessante notar que a proporção determinada por Vidyadhar para a maior flotabilidade no sistema microclina/quartzo em pH 2,0 e usando-se como coletores diamina/sulfonato foi de 1/1. Naquela situação é razoável se considerar que a natureza das interações poderia ser influenciada pela maior presença de espécies moleculares do sulfonato. Outro fator que pode contribuir para explicar a relação encontrada é provavelmente a estequiometria da reação em função das valências dos íons orgânicos presentes. Quando é relatado que se excedendo a fração 1/2 a recuperação na flotação decresce abruptamente, deve-se considerar que sob o ponto de vista estequiométrico das cargas dos reagentes, e consequente associação dos mesmos, esta fração corresponde à máxima possibilidade de associação entre as espécies iônicas dos reagentes. Rao e Forssberg⁽¹⁸⁾, avaliando o sistema diamina/dodecilsulfato e microclina, concluem que a fração molar do coletor aniônico deve ser menor que a do catiônico.

Para verificar a influência do número de carbonos da cadeia do sulfonato na mistura do sulfonato com dodecilamina foram realizados testes, figura 5.35, com sulfonatos de cadeias C₈, C₁₂ e C₁₆ e com os quatro minerais investigados.

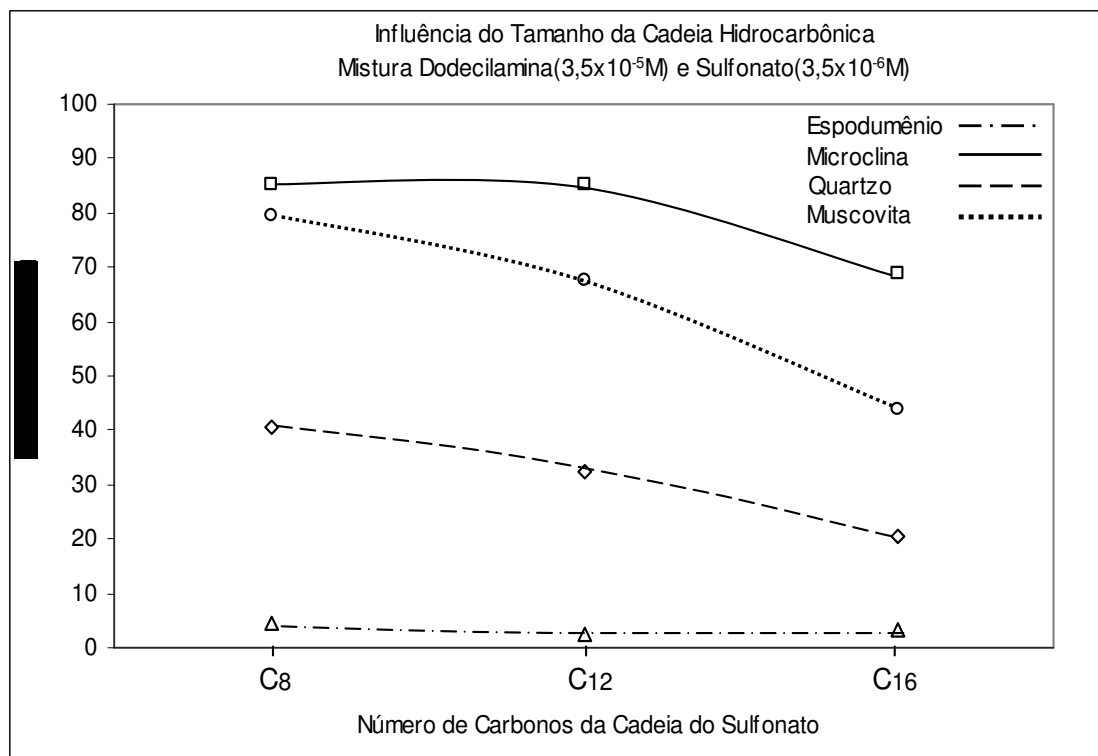


Figura 5.35. Flotabilidade em função de diferentes comprimentos de cadeia de sulfonato para mistura 1/0,1 de dodecilamina/sulfonato.

Como a flotação do espodumênio é praticamente nula nas dosagens usadas de coletores na mistura, evidentemente não se verifica qualquer influência na sua flotabilidade. A microclina mostra o mesmo nível de flotabilidade de 85% para cadeias C₈ e C₁₂ que diminui para cerca de 70% com o uso de cadeia C₁₆. O quartzo que tem 40% de flotabilidade com cadeia C₈ mostra uma queda regular, quase uma linha reta, passando para 32% com cadeia C₁₂ e 20% com C₁₆. Os resultados obtidos com a muscovita mostraram a maior variação da flotabilidade que decresceu de 80% para 67% e 44% com cadeias C₈, C₁₂ e C₁₆ respectivamente. Embora sejam comuns na literatura referências de que comprimentos de cadeia semelhantes de coletores iônicos e não iônicos podem favorecer a sua interação, restrições são colocadas no que se refere à interação entre coletores catiônicos e aniônicos. Tais restrições referem-se particularmente às frações molares envolvidas que devem ser diferenciadas e restrições estéricas relacionadas às áreas dos grupos polares envolvidos na interação com a superfície como proposto no modelo de Helbig⁽¹²⁷⁾.

A figura 5.36 mostra os resultados da mistura de dodecilamina com octilsulfonato, em comparação com os resultados para a dodecilamina de forma isolada ($3,5 \times 10^{-5} \text{M}$).

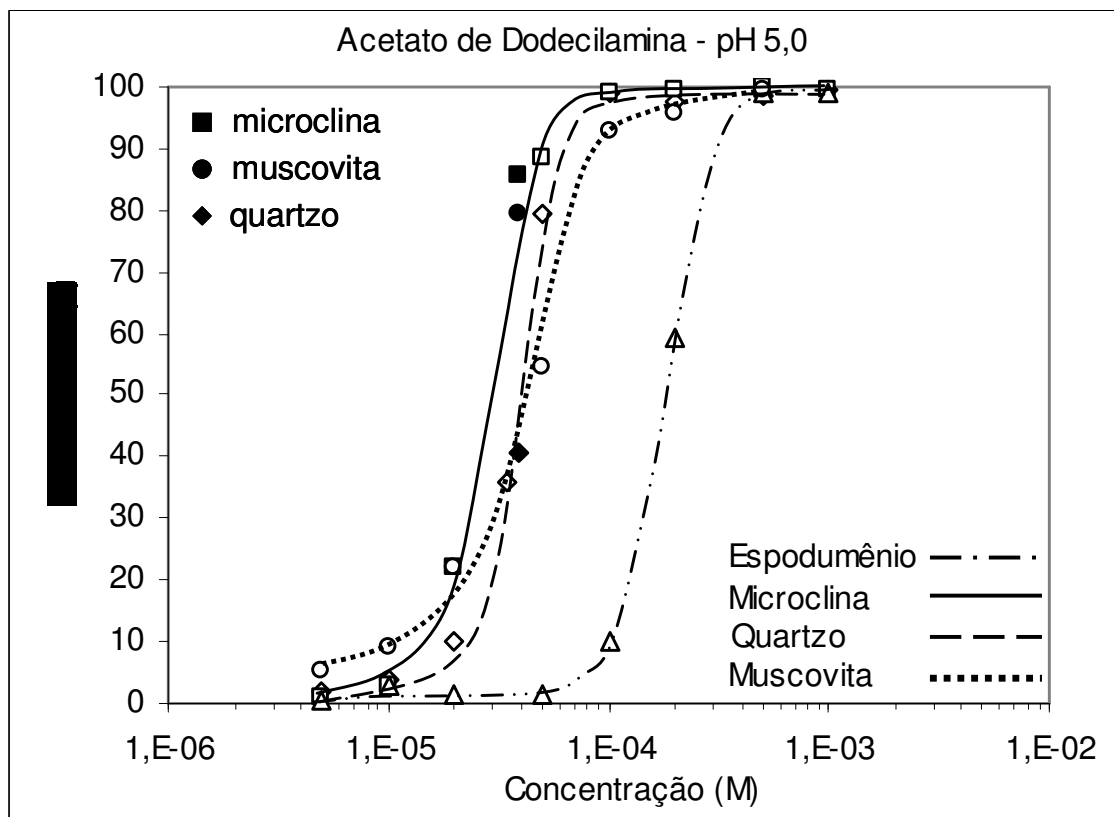


Figura 5.36. Microflotação com mistura de dodecilamina com octilsulfonato. Resultados dos testes de mistura são mostrados com as formas cheias.

A flotabilidade para a muscovita aumentou significativamente com o uso de octilsulfonato na mistura, passando de 45% para 80%. A flotabilidade da microclina tem um aumento residual de cerca de 10 unidades percentuais e a flotabilidade do quartzo permanece inalterada. Dessa maneira pode-se afirmar que, para o conjunto espodumênio, microclina, quartzo e muscovita, o uso de mistura de octilsulfonato com dodecilamina não gera resultados que permitam a ampliação da faixa de separação do espodumênio destes minerais. No entanto deve-se avaliar que em testes de microflotação com uma mistura dos quatro minerais, em proporções iguais, o principal contaminante do “concentrado” de espodumênio foi a muscovita. O uso da mistura de coletores poderia contribuir para a maior recuperação da muscovita para o flotado, gerando um “concentrado” com maior teor de Li_2O .

A figura 5.37 mostra os resultados da mistura de dodecilamina com dodecilsulfonato, em comparação com os resultados para a dodecilamina de forma isolada.

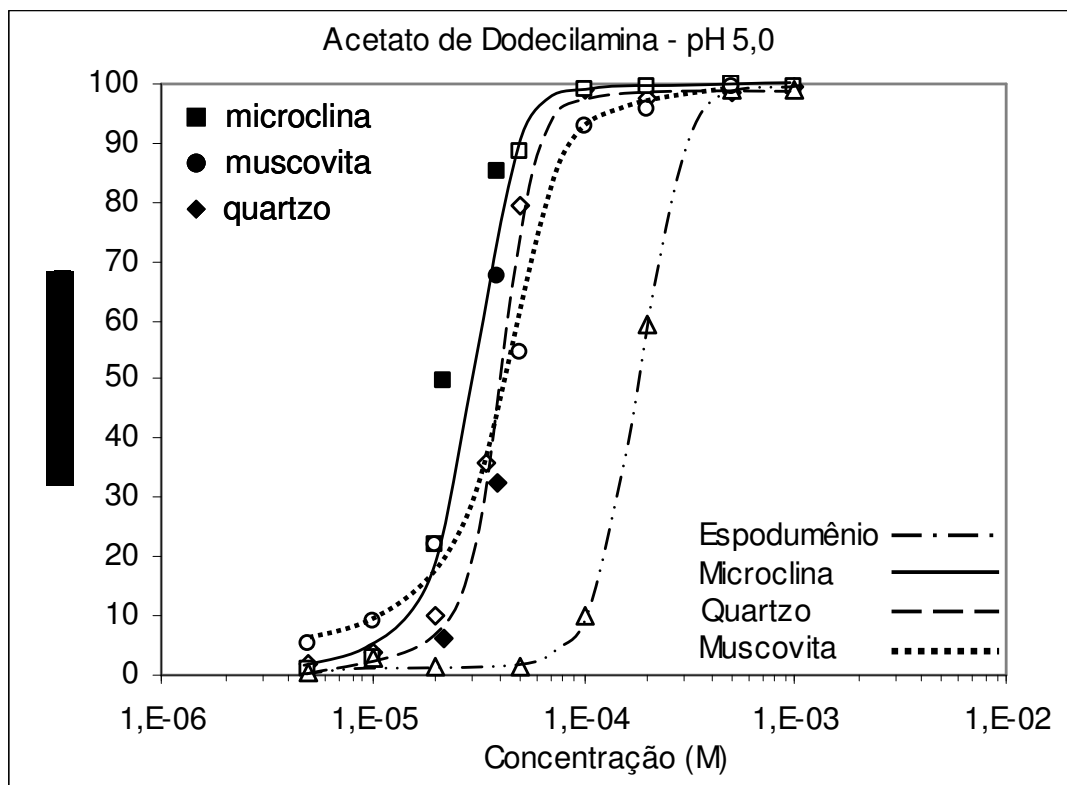


Figura 5.37. Microflotação com mistura de dodecilamina com dodecilsulfonato. Resultados dos testes de mistura são mostrados com as formas cheias.

A flotabilidade para a muscovita novamente se destaca aumentando de 45% para cerca de 70% com o uso de dodecilsulfonato na mistura. Para a microclina e o quartzo foram plotados os resultados obtidos nas duas concentrações fixas de dodecilamina usadas nas misturas. O aumento na flotabilidade da microclina com dodecilsulfonato foi de 10 e 25 unidades percentuais para as concentrações de dodecilamina de $3,5 \times 10^{-5} \text{M}$ e $2,5 \times 10^{-5} \text{M}$ respectivamente. A flotabilidade do quartzo não é afetada de modo relevante pelo dodecilsulfonato nas duas concentrações de dodecilamina. Como observado anteriormente com o efeito do octilsulfonato, a possibilidade de maior seletividade na flotação da muscovita e secundariamente da microclina, em relação ao espodumênio, com a utilização de mistura de dodecilamina e dodecilsulfonato poderia ser uma opção que evitasse a contaminação do “concentrado” de espodumênio.

A figura 5.38 mostra os resultados da mistura de dodecilamina com hexadecilsulfonato, comparando-se com os resultados para a dodecilamina de forma isolada.

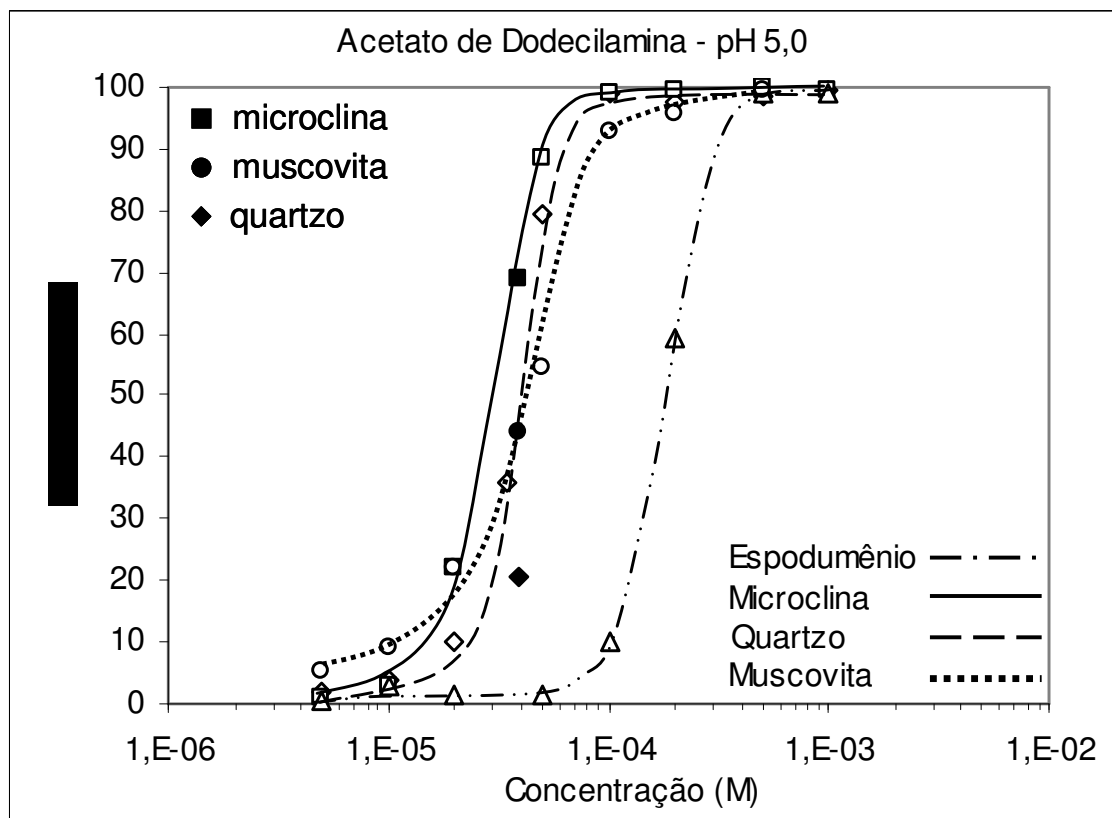


Figura 5.38. Microflotação com mistura de dodecilamina com hexadecilsulfonato. Resultados dos testes de mistura são mostrados com as formas cheias.

A mistura de hexadecilsulfonato com dodecilamina não mostra qualquer efeito significativo na flotabilidade do quartzo, microclina e muscovita.

Os resultados, em geral, da influência do comprimento da cadeia do sulfonato, com a mistura de reagentes, na flotabilidade do quartzo, microclina e muscovita mostra uma tendência de maior flotabilidade à medida que se diminui o número de carbonos da cadeia do sulfonato. A melhor flotabilidade é alcançada com cadeias C_8 do sulfonato indicando que as possibilidades estéricas de adsorção são favorecidas em uma situação semelhante ao que foi proposto no modelo de Helbig.

5.2.5.2. Mistura de Amina com Oleato

Os testes de mistura de dodecilamina com oleato foram realizados em pH 5,0. Os resultados dos testes são mostrados nas figuras 5.39 e 5.40.

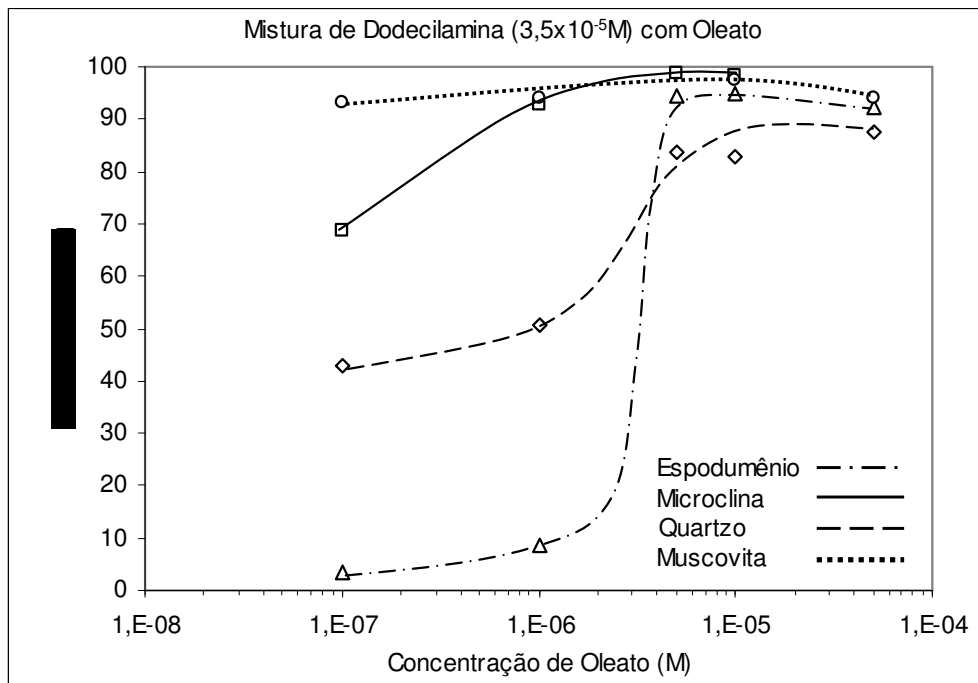


Figura 5.39. Microflotação com misturas de reagentes. Concentração de dodecilamina fixa em $3,5 \times 10^{-5} \text{M}$ e variando-se a concentração de oleato.

Os resultados mostram que a flotabilidade de todos os minerais testados aumentou fortemente com a mistura de dodecilamina e oleato. Mesmo o espodumênio que com dodecilamina, de forma isolada, praticamente não flotava teve um grande aumento atingindo 80% de flotabilidade na concentração de $3,5 \times 10^{-6} \text{M}$ de oleato. O quartzo passou de uma flotabilidade, na ausência de oleato, de 35% para cerca de 70% com $3,5 \times 10^{-6} \text{M}$ de oleato. Muscovita e microclina, que apresentavam flotabilidades de 35% e 65% sem o sulfonato, ultrapassaram 90% de flotabilidade já na concentração de $1 \times 10^{-6} \text{M}$ de oleato alcançando o máximo de 100% também em $3,5 \times 10^{-6} \text{M}$ de oleato. Considerando-se a flotabilidade destes minerais com oleato, de forma isolada, somente o espodumênio e muscovita flotaram neste pH, com valores de 20% e 30% respectivamente, assim mesmo na concentração de oleato de $1 \times 10^{-4} \text{M}$. Os altos valores de flotabilidade não permitiram a definição de uma faixa de concentração, em que fosse possível a separação do espodumênio dos outros minerais. Porém fica estabelecido que existe uma forte diferença no efeito causado pelo oleato ao se comparar com o sulfonato na flotabilidade dos minerais estudados.

A influência do oleato, na flotação dos quatro silicatos com dodecilamina, é analisada também através da proporção relativa dos dois reagentes presentes na mistura, conforme ilustrado na figura 5.40.

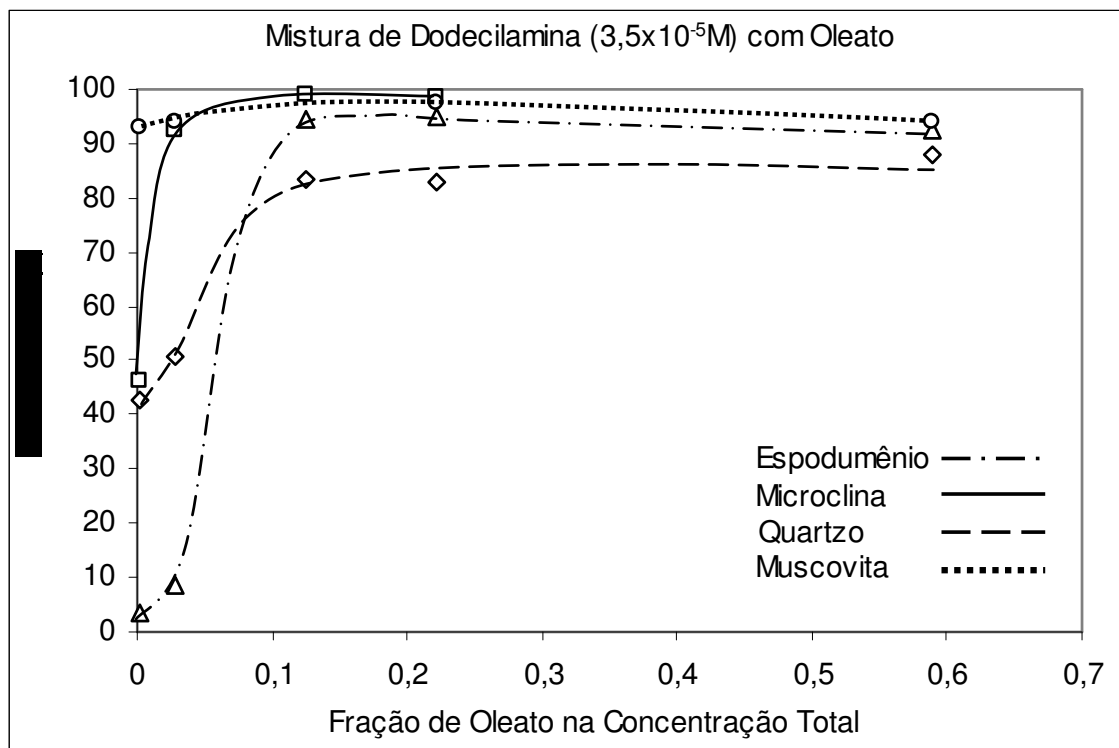


Figura 5.40. Concentração de dodecilamina fixa em $3,5 \times 10^{-5} M$ e variação da fração de oleato na concentração dos dois reagentes

A fração de oleato relativamente à concentração da dodecilamina, para todos os minerais investigados passa por um máximo muito próximo a 1/0,1. A partir desse ponto há indicação de um decréscimo muito suave até o último valor testado correspondente à fração de 1/1,5. Em pH 5,0 a dodecilamina está totalmente dissociada enquanto que o oleato tem espécies iônicas e moleculares. Com exceção do espodumênio, os outros minerais já mostravam flotabilidades em torno de 35% a 65% com o uso somente de dodecilamina, correspondendo à região onde hemimicelas já existem na superfície e o potencial zeta já se direciona para zero. Estima-se que esta situação faça com que qualquer pequena adsorção do oleato leve imediatamente à complementação de uma monocamada onde ocorre o máximo de flotabilidade. No caso do espodumênio considera-se que a quimissorção do oleato nos sítios de carga positiva na superfície em conjunto com a adsorção de natureza eletrostática da dodecilamina é que leva ao aumento expressivo da flotabilidade.

5.2.5.3. Mistura de Sulfonato com Oleato

A investigação da mistura de sulfonato com oleato objetivou verificar a influência do oleato na flotabilidade do espodumênio em pH 1,85. A flotação do espodumênio com sulfonato foi seletiva neste pH como descrito anteriormente no item 5.2.2.

A figura 5.41 mostra os resultados obtidos quando se variou concentração de oleato na mistura com dodecilsulfonato, nas concentrações fixas de dodecilsulfonato de $1 \times 10^{-5} \text{M}$ e $5 \times 10^{-5} \text{M}$ em pH 1,85.

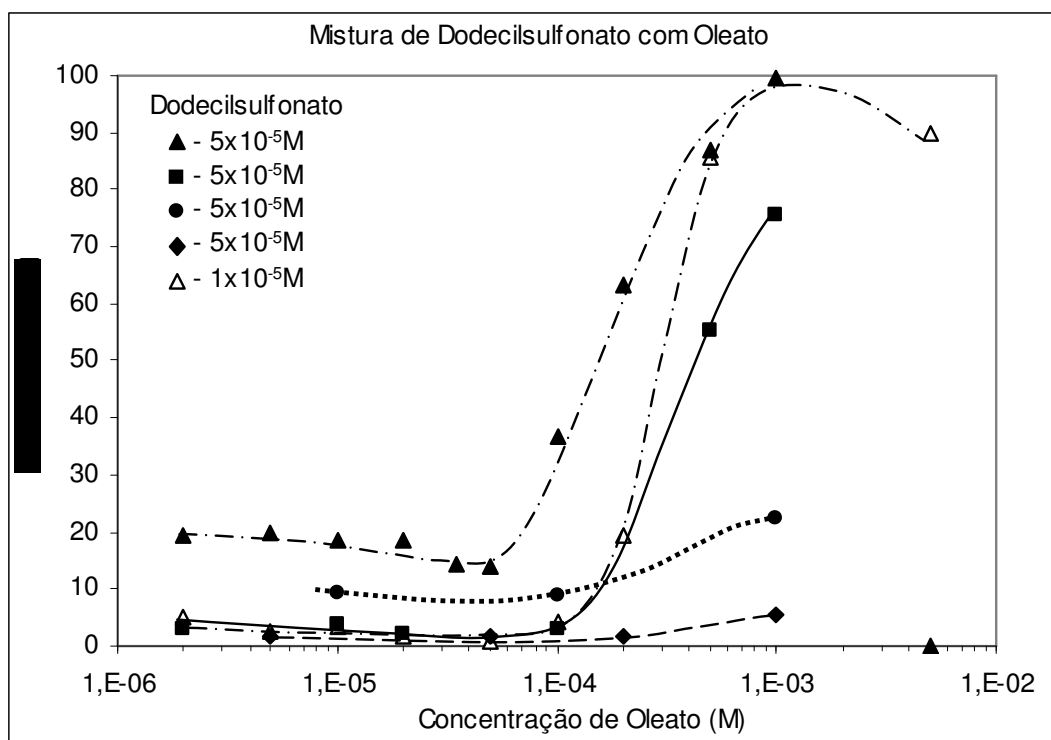


Figura 5.41. Concentrações de dodecilsulfonato fixas em $1 \times 10^{-5} \text{M}$ e $5 \times 10^{-5} \text{M}$ e variação da concentração de oleato.

Para as curvas com concentração fixa de dodecilsulfonato de $5 \times 10^{-5} \text{M}$, pode ser visto que em baixa concentração de oleato, $1 \times 10^{-6} \text{M}$, a flotabilidade do espodumênio é de 20%, diminui suavemente ao se aumentar a concentração passando por um mínimo em $5 \times 10^{-5} \text{M}$ e cresce abruptamente até alcançar 100% em $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de oleato. Os outros minerais seguem a mesma tendência de aumento da flotabilidade após passar pela concentração de oleato de $5 \times 10^{-5} \text{M}$, destacando-se a microclina que atinge um máximo de flotabilidade de 75%. A muscovita tem sua flotabilidade máxima em 22% enquanto o quartzo mostra uma flotabilidade marginal de menos de 5%.

Na curva de flotabilidade do espodumênio correspondente à menor concentração fixa de dodecilsulfonato, constata-se que a flotabilidade inicia uma queda ao se ultrapassar a concentração de $1 \times 10^{-3} \text{M}$.

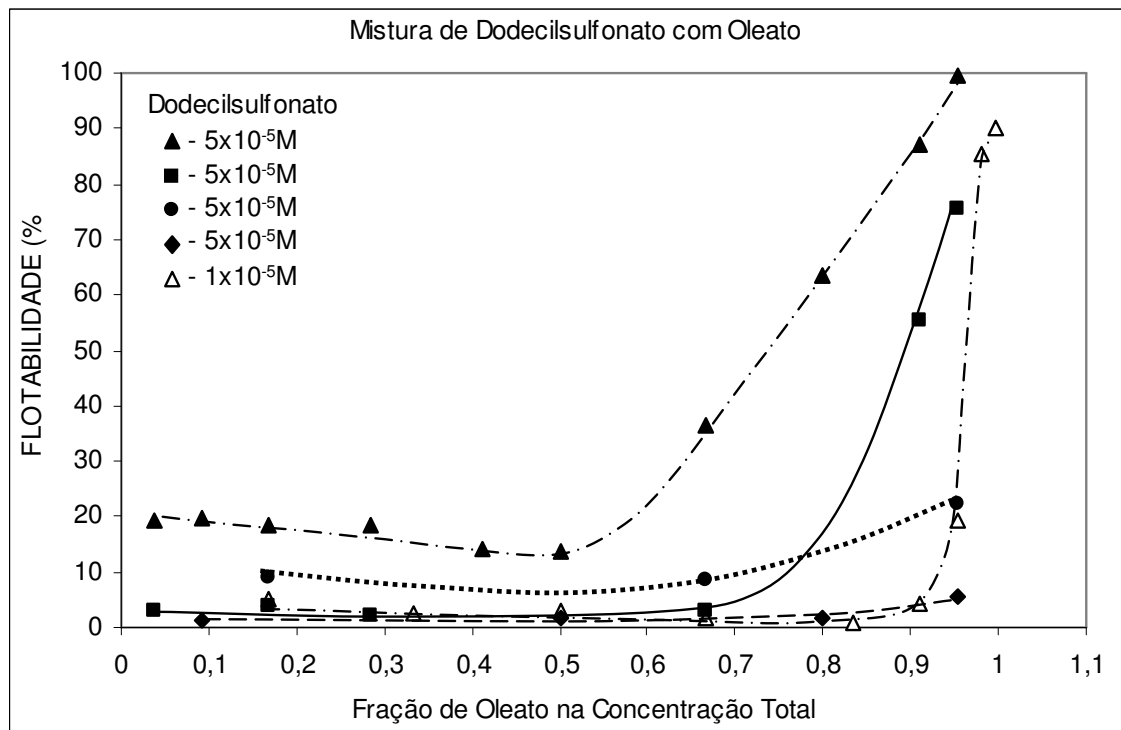


Figura 5.42. Concentrações de dodecilsulfonato fixas em $1 \times 10^{-5} \text{M}$ e $5 \times 10^{-5} \text{M}$ e variação da fração de oleato na concentração dos dois reagentes.

A curva de flotabilidade de todos os minerais e mais notadamente a do espodumênio, mostra um mínimo quando a proporção relativa dos dois coletores é de 1/1 e caminha para valor máximo quando a relação dodecilsulfonato/oleato é de 1/99. A química dos reagentes em solução neste pH mostra que o dodecilsulfonato está quase que totalmente dissociado enquanto o oleato de sódio está sob a forma de uma fase precipitada. Apesar de não se encontrar interpretação razoável, que justifique os efeitos observados na flotabilidade dos minerais, para a interação do precipitado coloidal de oleato com o dodecilsulfonato, fica claro que a interação leva à uma diminuição da flotabilidade do espodumênio e aumento da flotabilidade da microclina. Quando se compara a flotação de espodumênio e microclina somente com o uso de dodecilsulfonato, verifica-se que a flotabilidade do espodumênio com a mistura, somando-se a concentração dos dois coletores, é menor em toda a faixa de concentração testada enquanto o contrário acontece com a flotabilidade da microclina, como pode ser visto na figura 5.43.

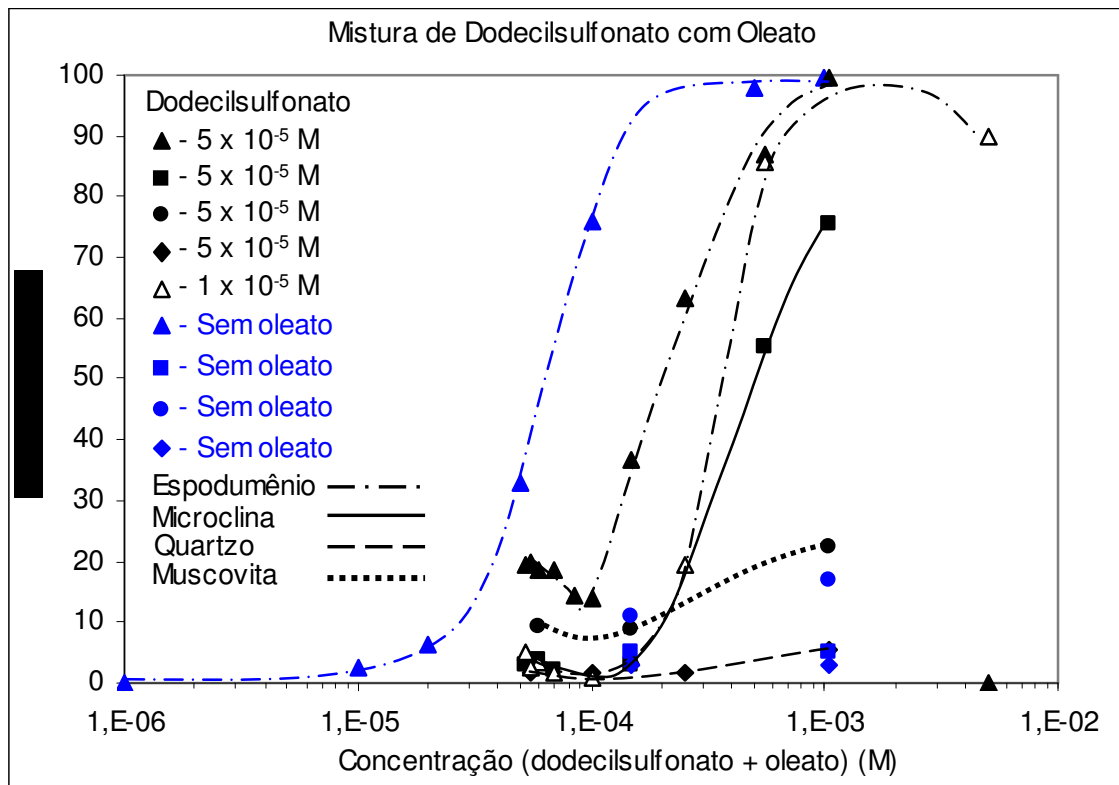


Figura 5.43. Comparação da flotabilidade com dodecilsulfonato na presença e ausência de oleato.

A flotabilidade da muscovita e do quartzo praticamente não se altera na ausência e presença de oleato. Conclui-se que o efeito da adição de oleato na microflotação dos minerais estudados leva a perda da seletividade quando se objetiva a separação do espodumênio dos outros minerais.

5.3. Testes de Potencial Zeta

5.3.1 Potencial Zeta dos Minerais em Água

O potencial zeta dos minerais estudados em faixa ampla de pH e os valores de pH encontrados para o PIE dos mesmos são mostrados na figuras 5.44.

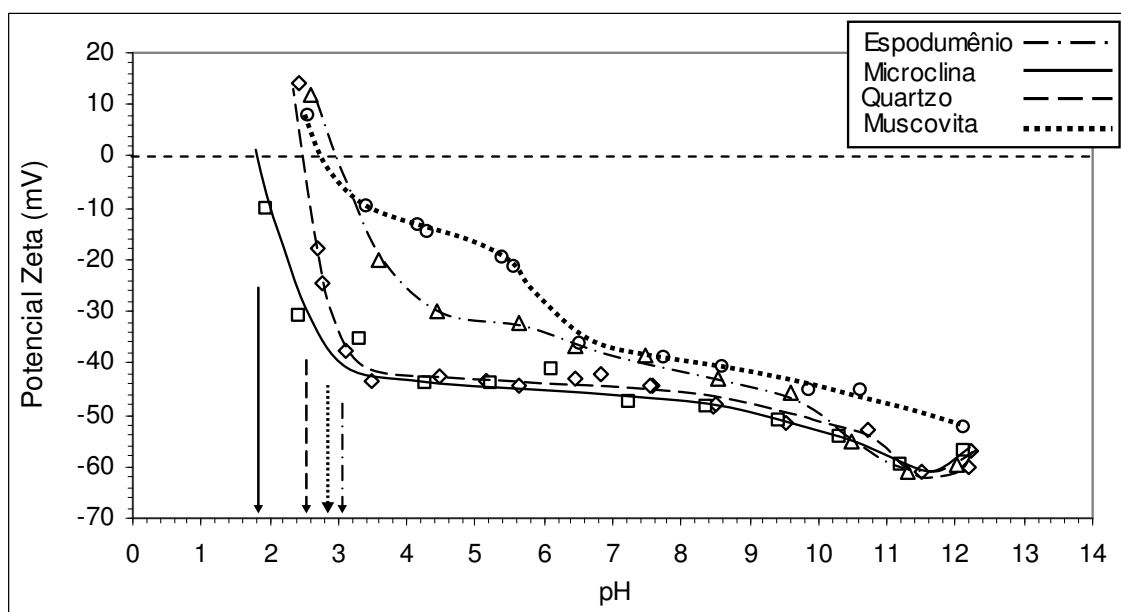


Figura 5.44. Variação do potencial zeta em faixa ampla de pH.

A variação do potencial zeta em função do pH, para o quartzo e microclina, somente se diferenciam significativamente na faixa ácida de pH, condicionadas pelos valores do pH do PIE dos dois minerais; 1,8 e 2,5 respectivamente. As curvas desses dois minerais caem fortemente até pH 3 quando se estabelece um patamar até cerca de pH 8,0 e voltam a cair de modo mais suave até atingir o valor mínimo em pH 11,5. A curva do espodumênio decresce de forma menos abrupta a partir do pH do PIE, determinado como sendo pH 3,0, delineia um pequeno patamar que vai de pH 4,5 a 5,5, mostra um forte declive até pH 6,5 e a partir daí decresce de forma menos acentuada até o valor mínimo em pH 11,5. O potencial zeta da muscovita mostra um declive menos acentuado e de inclinação mais variável desde o seu PIE, pH 2,8, até o valor de pH 6,5 quando inicia uma queda regular até pH 12,2. Atribui-se a inclinação menos acentuada da curva da muscovita, na região de pH ácido a neutro, à reação de desorção dos íons K^+ que são substituídos⁽¹¹⁷⁾⁽¹²⁸⁾ por íons H^+ .

As diferenças mais marcantes relativas às curvas do espodumênio, quartzo e microclina são:

- existe uma grande separação, 35 unidades de mV, entre o valor do potencial zeta do espodumênio e o valor para o quartzo e microclina em pH 3,0 que é o PIE do espodumênio;
- Esta diferença de potencial zeta decresce com o pH, mas fica relativamente acentuada até o pH 5,5 (10 unidades de mV) e entre pH 6,0 e pH 7,0 cai imediatamente para um valor que varia entre 3 e 2 unidades de mV.

Os valores de pH do PIE do presente trabalho são comparados com referências disponíveis na literatura mostradas na tabela 5.

Tabela 5.3. pH do PIE dos minerais investigados.

Mineral	pH do PIE		Referência
	Neste trabalho	Literatura	
Espodumênio	3,0	2,6 a 3,0	8;3;15
Quartzo	2,5	1,4 a 2,5	6;8;21;128
Microclina	1,8	1,5 a 2,4	6;8;21
Muscovita	2,8	0,95 a 3,2	5;6;16;18

Os valores determinados de pH do PIE estão dentro da faixa de valores encontrados em diversos trabalhos. O valor obtido para o quartzo, ligeiramente superior ao maior valor das referências, têm sido confirmado em diversas medidas realizadas em nosso laboratório com dois equipamentos de dois fabricantes diferentes (Rank Brothers e Zeta Meter). O estudo de Kolmulski⁽¹²⁸⁾ indica que as diferenças observadas estão em geral relacionadas aos diferentes equipamentos usados nas pesquisas conforme mostra a tabela 5.2.

Tabela 5.3. Valores de PIE medidos com diferentes equipamentos

Equipamento	Valor PIE
Pen Kem	1,8
Zeta Meter	2,3
Rank Brothers	2,5
Malvern	4,2
Outros(streaming potencial)	1,5/2,3

A figura 5.45 mostra a relação entre a faixa de pH em que se constatou a flotabilidade seletiva do espodumênio com dodecilamina e os valores de potencial zeta dos minerais nesta mesma região de pH na ausência de coletor.

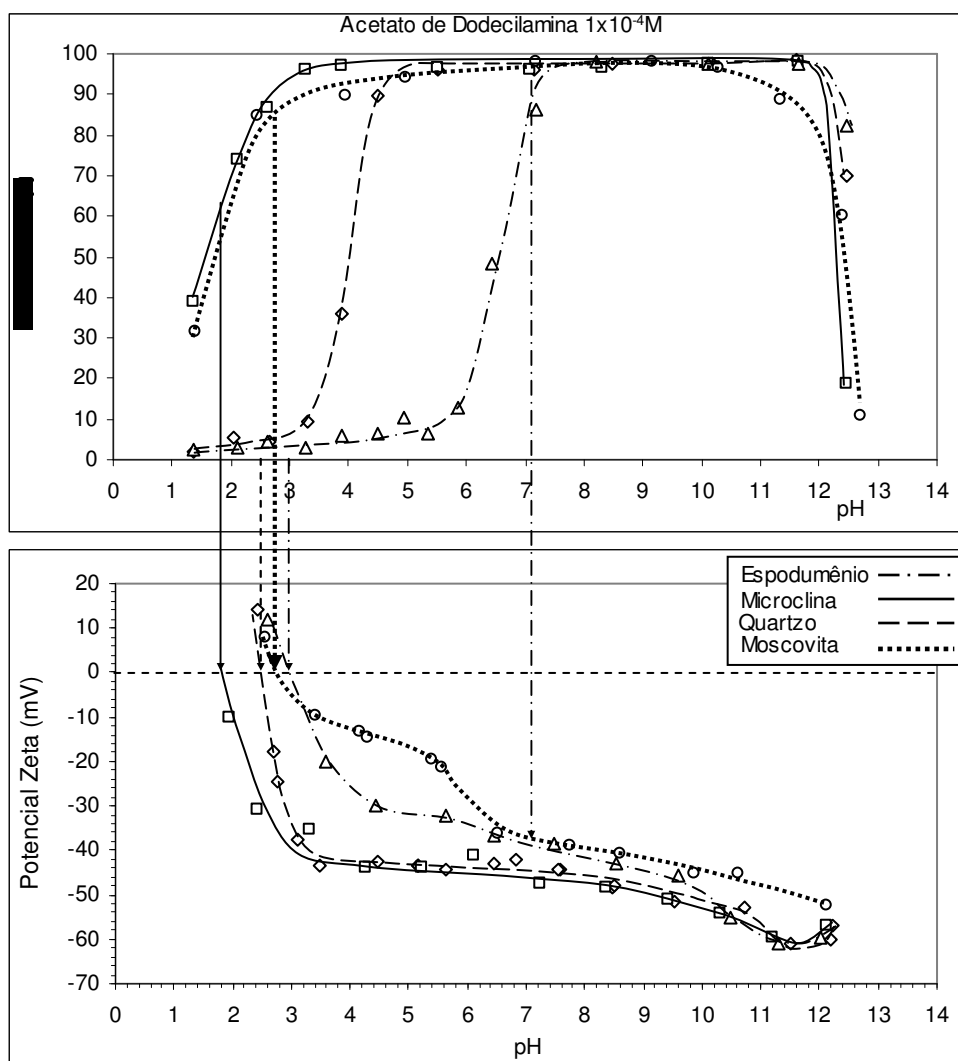


Figura 5.45. Flotabilidade e potencial zeta dos minerais em faixa ampla de pH.

As curvas da figura 5.45 indicam que a flotabilidade do espodumênio e quartzo são influenciadas primordialmente pelas diferenças de PIE entre os dois minerais e a distribuição de cargas superficiais a partir do PIE. Estima-se que a maior presença de sítios de Al^{3+} , após quebra, no plano de clivagem preferencial do espodumênio condicione seu potencial zeta até a faixa de pH neutro, após a qual a maior presença de íons hidroxila leva a que o potencial zeta dos dois minerais se iguale em torno de pH 10,0. Apesar da flotabilidade da microclina no pH onde está seu PIE ser ainda alta, o aumento da flotabilidade em direção a valores de pH mais altos coincide com a queda brusca do potencial zeta e 100% de flotabilidade é alcançado exatamente após

o término da forte inflexão da curva de potencial zeta e início do patamar que se estende até pH 8,0. A muscovita já mostra flotabilidade de cerca de 85% no valor de pH do seu PIE, porém sua flotabilidade, decresce em valores de pH mais ácidos mostrando uma aparente influência do seu PIE na sua flotabilidade. O potencial zeta da muscovita, a partir do PIE, decresce de forma mais suave assim como a sua flotabilidade aumenta também de forma ligeiramente mais suave. Como comentado anteriormente, a adsorção da amina na superfície da muscovita, em faixa de pH ácida parece estar mais condicionada a um mecanismo de troca catiônica do que simples atração eletrostática.

5.3.2 Potencial Zeta dos Minerais na Presença de Amina

5.3.2.1 Potencial Zeta dos Minerais na Presença de Dodecilamina

A variação do potencial zeta dos minerais investigados em faixa ampla de pH na presença de solução $1 \times 10^{-4} \text{M}$ de dodecilamina é mostrada na figura 5.46.

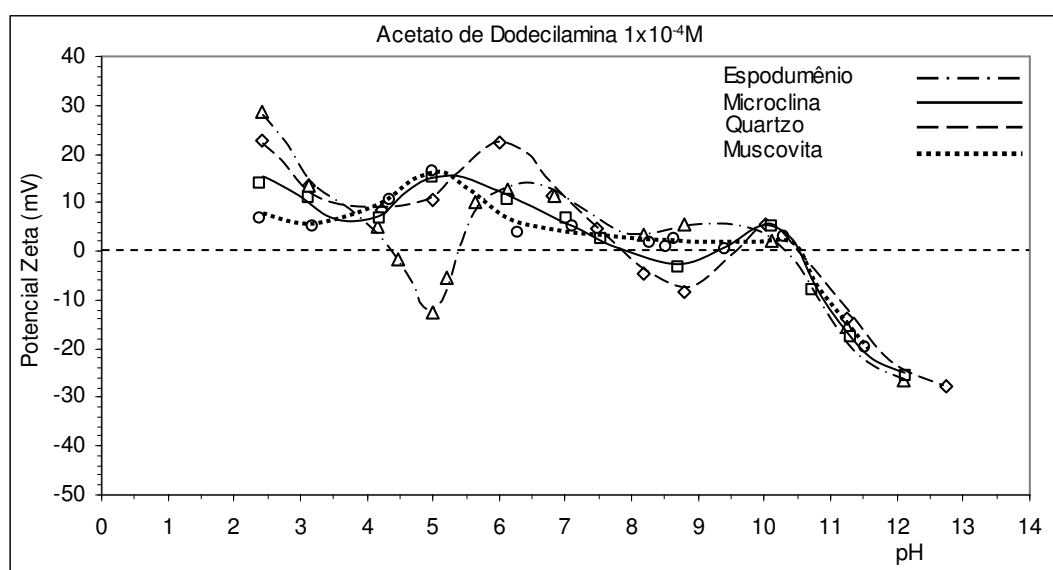


Figura 5.46. Variação do potencial zeta dos minerais investigados, faixa ampla de pH, em solução $1 \times 10^{-4} \text{M}$ de dodecilamina.

Todos os minerais mostram potencial zeta positivo na maior parte da faixa de pH caracterizando a adsorção de amina também em faixa ampla. A adsorção de dodecilamina em torno do pH do PIE é pouco significativa. Entre pH 3,0 e 4,0 ocorre um aumento na adsorção da dodecilamina na superfície do quartzo, microclina e muscovita, enquanto no espodumênio esta adsorção ainda é pequena mantendo sua

superfície negativa ao contrário dos outros três minerais. A partir deste ponto o potencial zeta do espodumênio cresce e em pH 5,5 sua superfície também já está positivamente carregada. Em seguida o potencial de todos os minerais diminui sendo que no caso do quartzo e microclina o potencial é revertido na faixa de pH de 8,0 a 9,5. Esse fato é atribuído à maior hidroxilação da superfície dos quatro minerais. Na região de pH ainda mais básica ocorre um máximo no potencial zeta de todos os minerais próximo a pH 10,0, caracterizando a coadsorção de moléculas iônicas e neutras. Desse ponto em diante o potencial zeta dirige-se para valores mais negativos até os últimos valores de pH testados entre pH 12,0 e pH 13,0. A relação entre os valores de potencial zeta, na presença de dodecilamina, e a região de mínima flotabilidade do espodumênio é ilustrada na figura 5.47.

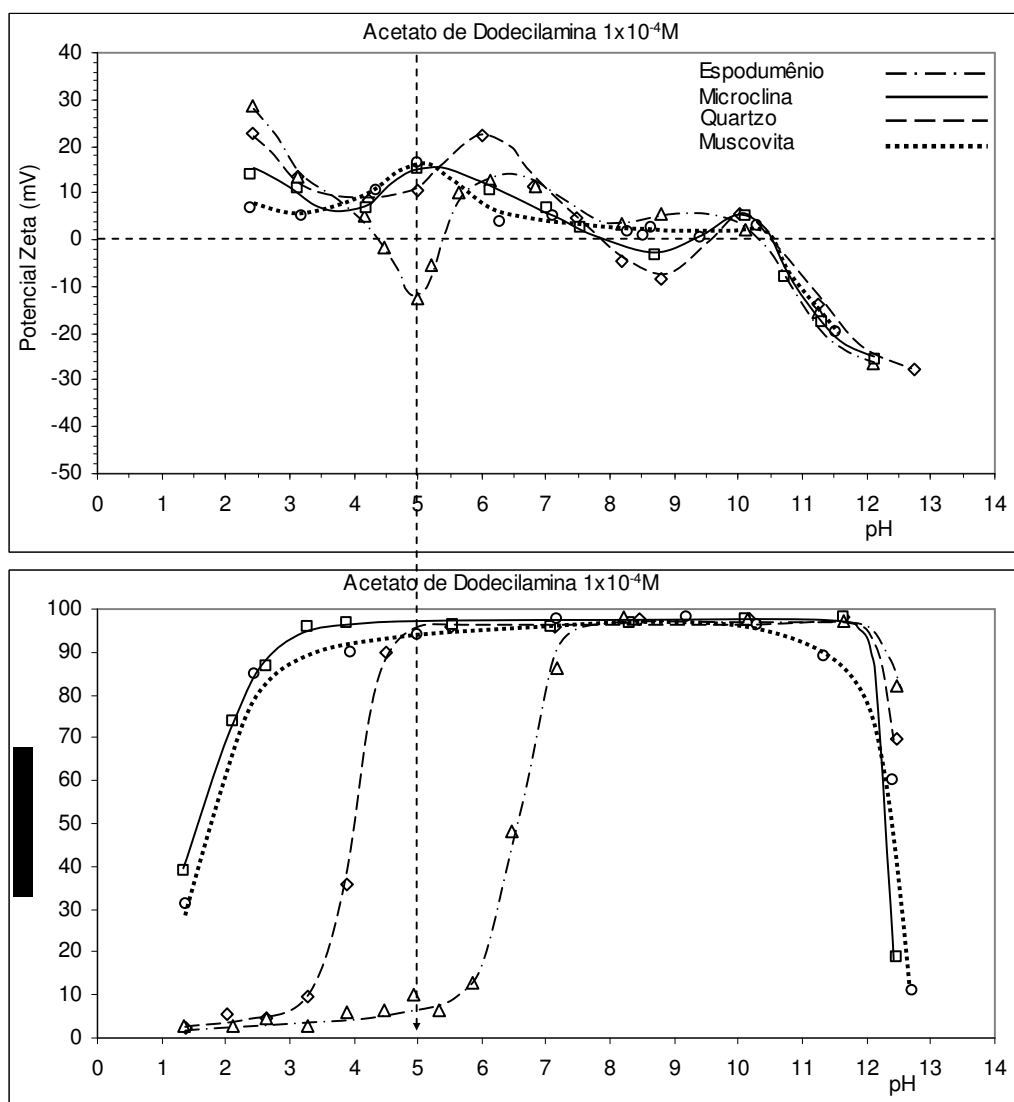


Figura 5.47. Relação entre flotabilidade e potencial zeta dos minerais estudados, faixa ampla de pH, em solução $1 \times 10^{-4} \text{M}$ de dodecilamina.

Pode ser visto na figura 5.47 que, na região de pH 5,0, onde a carga de superfície do espodumênio têm sinal contrário ao da carga de superfície dos outros minerais, existe uma grande diferença de flotabilidade que propicia a flotação do quartzo, microclina e muscovita enquanto que o espodumênio não flutua. O máximo de diferença de carga em pH 5,0 corresponde à máxima diferença de flotabilidade no mesmo pH. Pode-se então afirmar que as diferenças de flotabilidade observadas estão diretamente relacionadas ao valor das cargas de superfície dos minerais caracterizando um mecanismo de adsorção de natureza primariamente eletrostática, ainda que no caso da muscovita outras forças concorram para a adsorção da dodecilamina.

A variação do potencial zeta dos minerais em função da concentração de dodecilamina, em pH 5,0, é mostrada na figura 5.48.

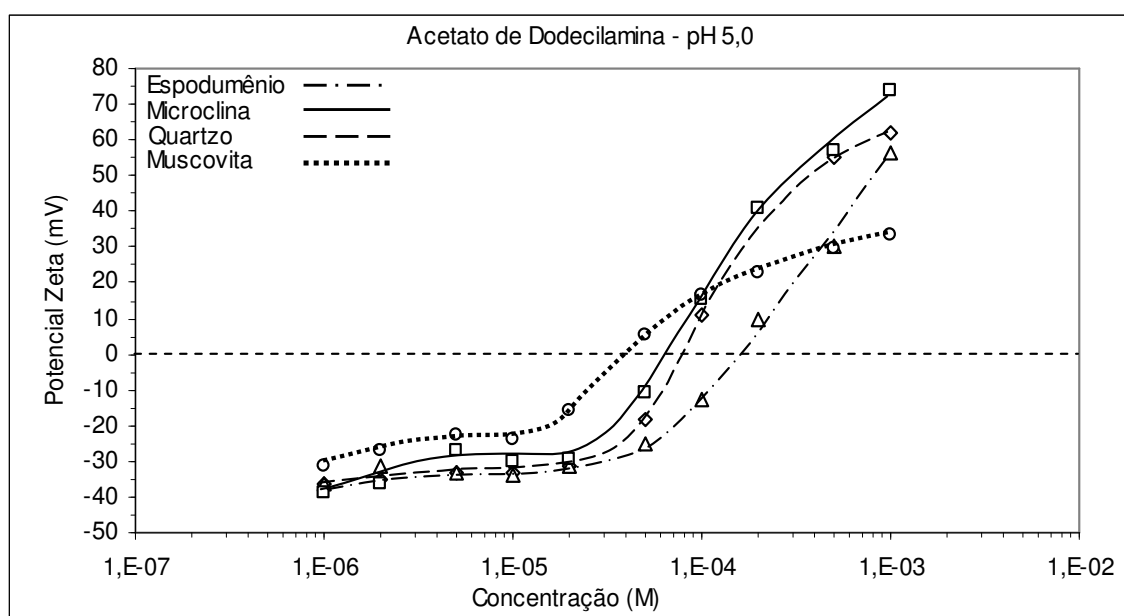


Figura 5.48. Potencial zeta dos minerais estudados em função da concentração de dodecilamina em pH 5.

O potencial zeta da microclina, quartzo e espodumênio não se diferenciam em valor e forma das curvas, com valores entre -40 e -30 mV, até a concentração de dodecilamina de 2×10^{-5} M. O potencial zeta da muscovita se mantém separado por cerca de 10 unidades dos outros minerais mas mantém o mesmo perfil de curva dos outros minerais. Após 2×10^{-5} M as curvas de todos os minerais iniciam uma subida de tal forma que sua carga é invertida em diferentes concentrações de dodecilamina. Uma situação peculiar é gerada entre as concentrações de 8×10^{-5} M e 2×10^{-4} M, onde o espodumênio tem carga negativa e os outros minerais têm carga positiva.

Ao se comparar as curvas de flotabilidade e potencial zeta, em pH 5,0, nas quais se variou a concentração de dodecilamina, figura 5.49, verifica-se que a máxima diferença de flotabilidade entre o espodumênio e os outros minerais corresponde à concentração de dodecilamina de $1 \times 10^{-4} \text{M}$. Esta concentração por sua vez, associa-se à condição onde a carga de superfície do espodumênio é negativa e a carga de superfície dos outros três minerais é positiva ratificando mais uma vez a adsorção comandada por forças de origem eletrostáticas.

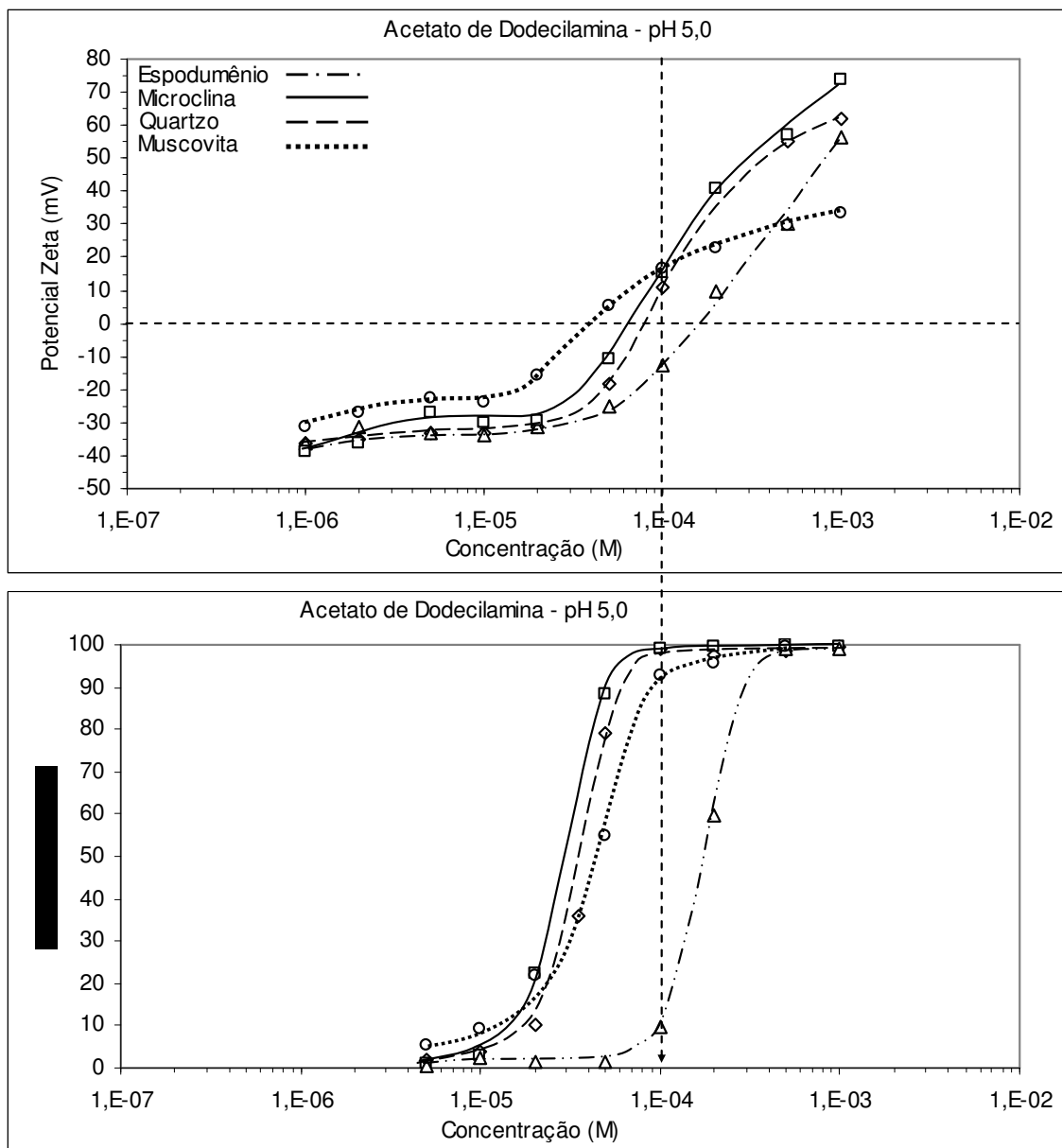


Figura 5.49. Relação entre flotabilidade e potencial zeta dos minerais estudados variando-se a concentração de dodecilamina em pH 5,0.

Com o objetivo de se verificar o mecanismo proposto, de adsorção por forças essencialmente eletrostáticas, foram realizados testes em concentração de dodecilamina de $1 \times 10^{-5} \text{M}$, anterior à formação de hemimicelas, onde a flotabilidade de todos os minerais, é praticamente zero, figura 5.50.

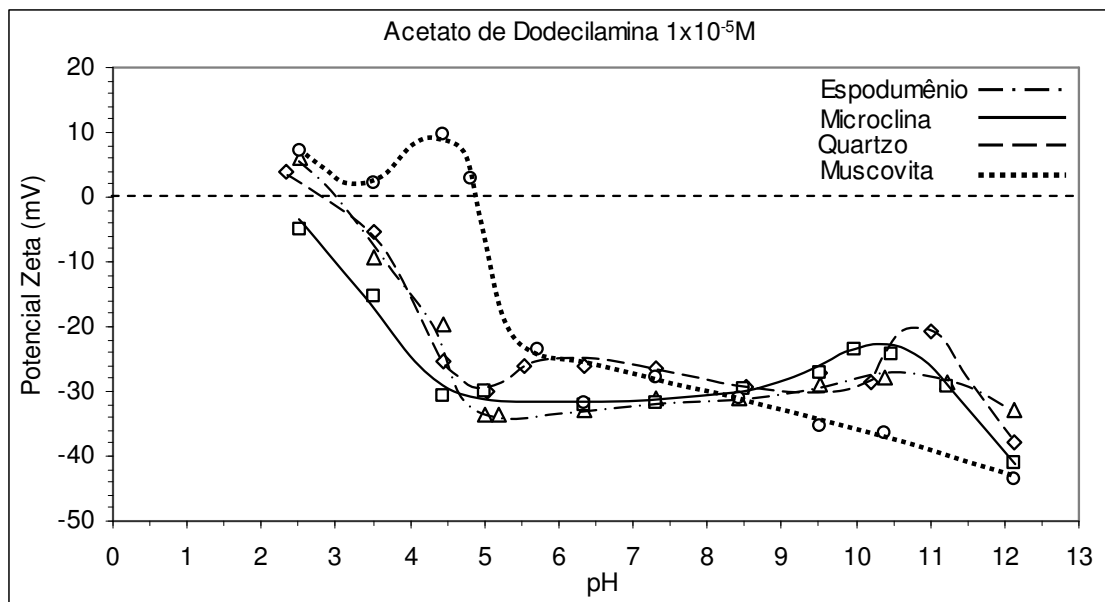


Figura 5.50. Variação do potencial zeta dos minerais investigados, faixa ampla de pH, em solução $1 \times 10^{-5} \text{M}$ de dodecilamina.

O potencial zeta de todos os minerais é negativo na maior parte da faixa de pH investigada de aproximadamente pH 2,0 a pH 12,0. Comparando-se com a concentração anteriormente testada de dodecilamina de $1 \times 10^{-4} \text{M}$, os valores de potencial zeta foram menores em cerca de 20 a 50 unidades de mV na concentração de $1 \times 10^{-5} \text{M}$, dependendo da região de pH analisada. As curvas para o espodumênio, quartzo e microclina decrescem a partir da região de pH do PIE de uma forma parecida com as curvas obtidas para estes minerais na ausência de coletor. A muscovita mostra potencial zeta positivo até pH 5 onde a curva tem uma forte inflexão para valor de -23mV em pH 6,0 e a partir daí segue em um linha reta até o valor de -44mV em pH 12,13. Esse perfil de curva da muscovita também se aproxima da forma da curva da muscovita somente na presença de água. As curvas do espodumênio, quartzo e microclina exibem ainda um valor máximo local, na região entre pH 10,0 e pH 11,0. Este máximo local demonstra novamente a coadsorção de íons e moléculas de dodecilamina levando a um forte impacto na flotabilidade dos minerais, principalmente na flotabilidade do quartzo, como pode ser visto na figura 5.51. A muscovita não mostra pico de flotabilidade na região de pH entre 10,0 e 11,0 e sim um

máximo entre pH 7,0 e pH 9,0, não havendo nenhuma relação notável entre a faixa de valor máximo de flotabilidade da muscovita e a sua curva de potencial zeta.

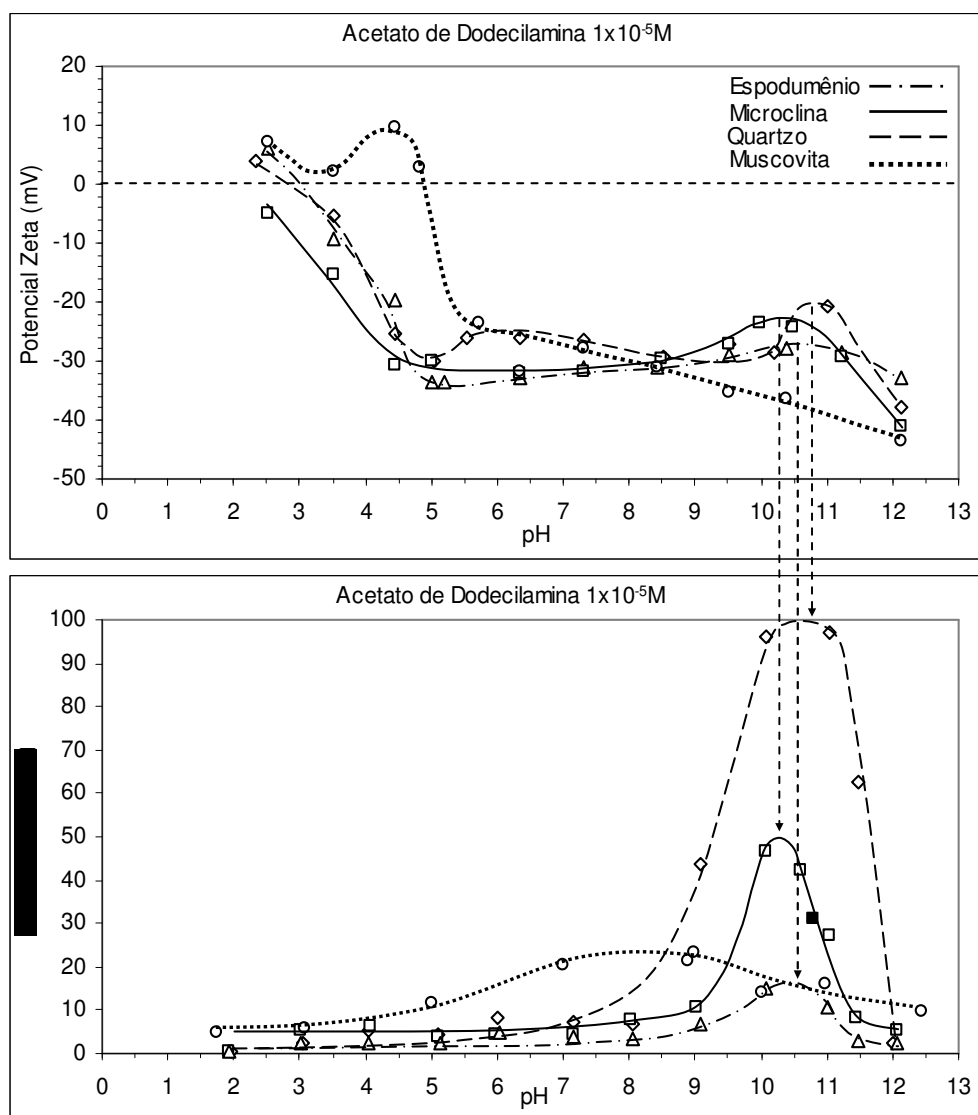


Figura 5.51. Relação entre flotabilidade e potencial zeta dos minerais estudados, faixa ampla de pH, em solução $1 \times 10^{-5} \text{M}$ de dodecilamina

A pequena flotabilidade de todos os minerais testados, ao se diminuir a concentração de dodecilamina de $1 \times 10^{-4} \text{M}$ para $1 \times 10^{-5} \text{M}$, correlaciona-se diretamente com as medidas de potencial zeta que também mostram valores menores ao se diminuir a concentração de dodecilamina. A adsorção da dodecilamina na faixa de pH 10,0 a 11,0 é fortemente influenciada pela química do coletor em solução. É importante notar que nessa faixa de pH e na temperatura em que os testes foram realizados, 22°C a 25°C, a concentração usada de dodecilamina está abaixo de seu limite de solubilidade⁽¹⁸⁾⁽³⁶⁾ de $2 \times 10^{-5} \text{M}$. Esta situação indica que a dodecilamina está presente

somente sob a forma de íons e moléculas neutras e não há a presença do precipitado coloidal descritos por Lakowski⁽²⁰⁾⁽²³⁾.

5.3.2.2. Potencial Zeta dos Minerais na Presença de Octilamina

Como ficou constatado nos testes de microflotação a possibilidade de flotação seletiva do espodumênio com dodecilamina, o comportamento do potencial zeta dos minerais testados, na presença de octilamina, testados foi também investigado. A variação do potencial zeta dos minerais investigados em faixa ampla de pH na presença de octilamina é mostrada na figura 5.52.

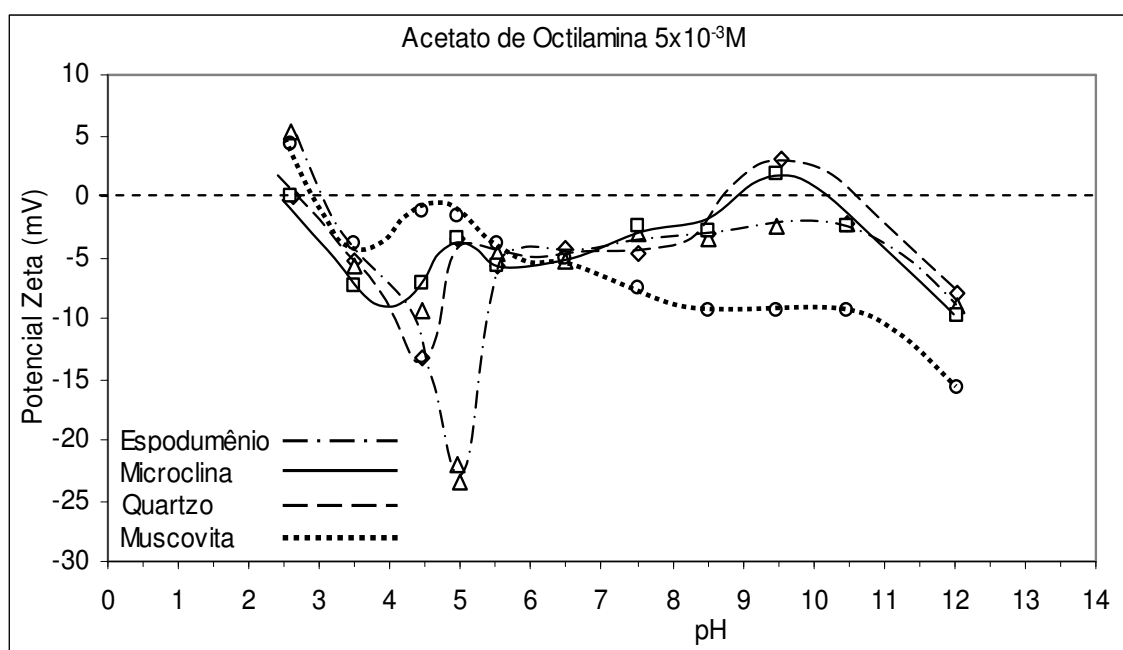


Figura 5.52. Variação do potencial zeta dos minerais investigados, faixa ampla de pH, em solução $5 \times 10^{-3} \text{M}$ de octilamina.

A concentração escolhida de octilamina, $5 \times 10^{-3} \text{M}$, corresponde a uma concentração imediatamente antes da concentração micelar em pH 5,0, na qual o espodumênio não flota mas os outros minerais já apresentam 100% de flotabilidade. Essa situação é similar àquela dos testes anteriores onde se usou $1 \times 10^{-4} \text{M}$ de dodecilamina. A principal diferença entre as curvas obtidas com octilamina e dodecilamina, reside no fato de que em pH 5,0, com octilamina, todos os minerais têm carga de superfície negativa enquanto que com a dodecilamina somente o espodumênio tinha carga negativa. Apesar das superfícies de todos os quatro minerais apresentarem o mesmo sinal de carga, existe uma diferença significativa entre a intensidade de carga do espodumênio

comparando-se com os outros três minerais. A relação entre os valores de potencial zeta, na presença de octilamina, e a região de melhor seletividade na flotabilidade do espodumênio é ilustrada na figura 5.53.

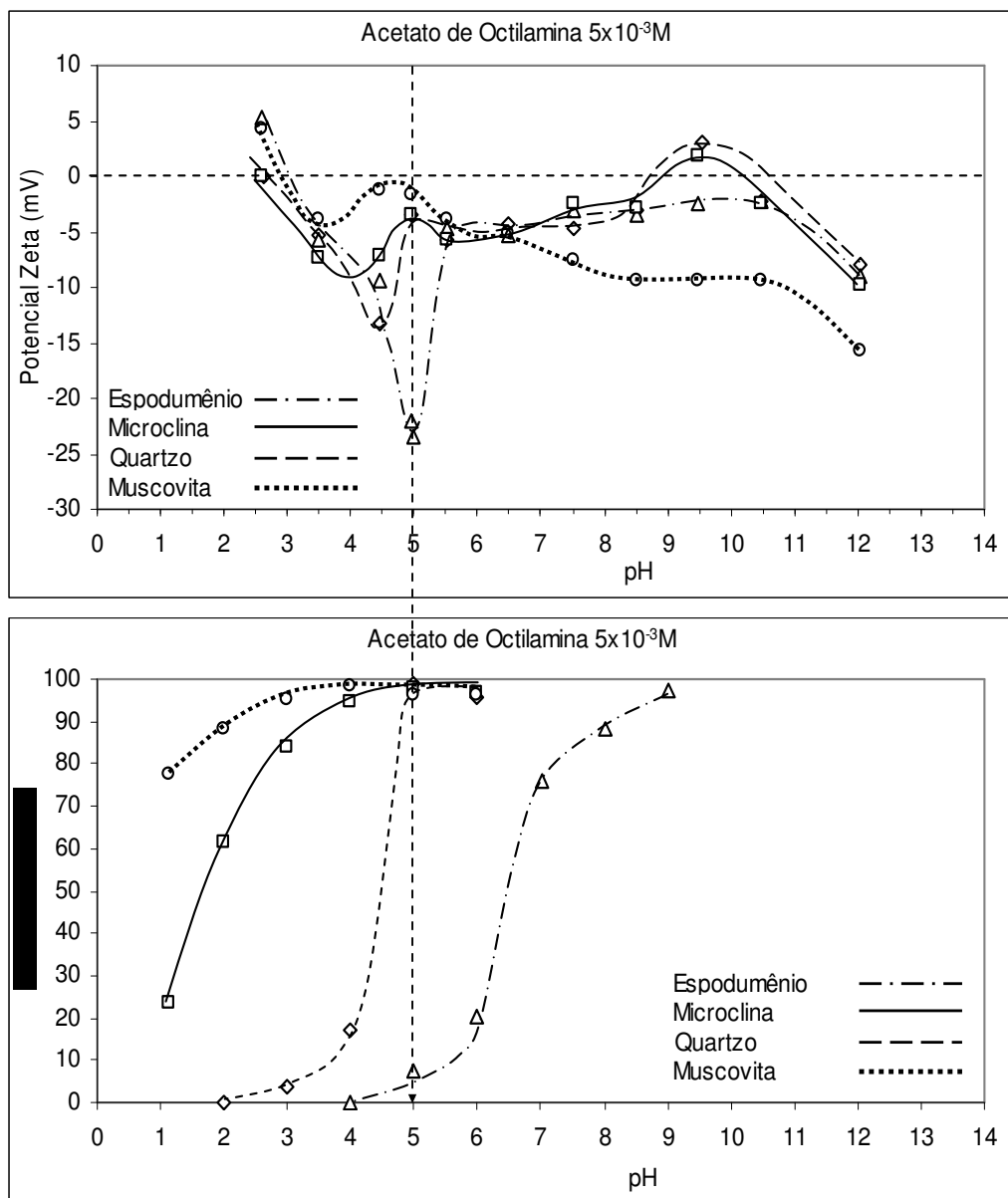


Figura 5.53. Relação entre flotabilidade e potencial zeta dos minerais estudados, faixa ampla de pH, em solução 5×10^{-3} M de octilamina.

Verifica-se na figura 5.53 que a grande diferença entre as intensidades de carga em pH 5,0 corresponde exatamente à maior diferença de flotabilidade entre o espodumênio, e os outros minerais. Essa diferença de intensidade nas cargas, mantém as superfícies do quartzo, microclina e muscovita hidrofóbicas o suficiente para que haja seletividade na flotação em relação ao espodumênio. É interessante

notar que o valor absoluto das diferenças de carga de superfície, tanto para a dodecilamina quanto para a octilamina, é de 20 unidades de mV e as diferenças de flotabilidade alcançadas para as duas aminas mostraram o mesmo valor de 90%. O comportamento das curvas dos quatro minerais, em faixa de pH mais básica, não se diferencia dos resultados anteriores com dodecilamina, mostrando o efeito da adsorção conjunta de íons e moléculas neutras para o espodumênio, quartzo e microclina. A variação da concentração de octilamina, em pH 5,0, e sua relação com o potencial zeta dos minerais estudados é mostrada na figura 5.54. Novamente é constatada uma relação direta entre o potencial zeta e a flotabilidade dos minerais. A maior diferença de potencial observada corresponde exatamente à maior diferença de flotabilidade entre os minerais.

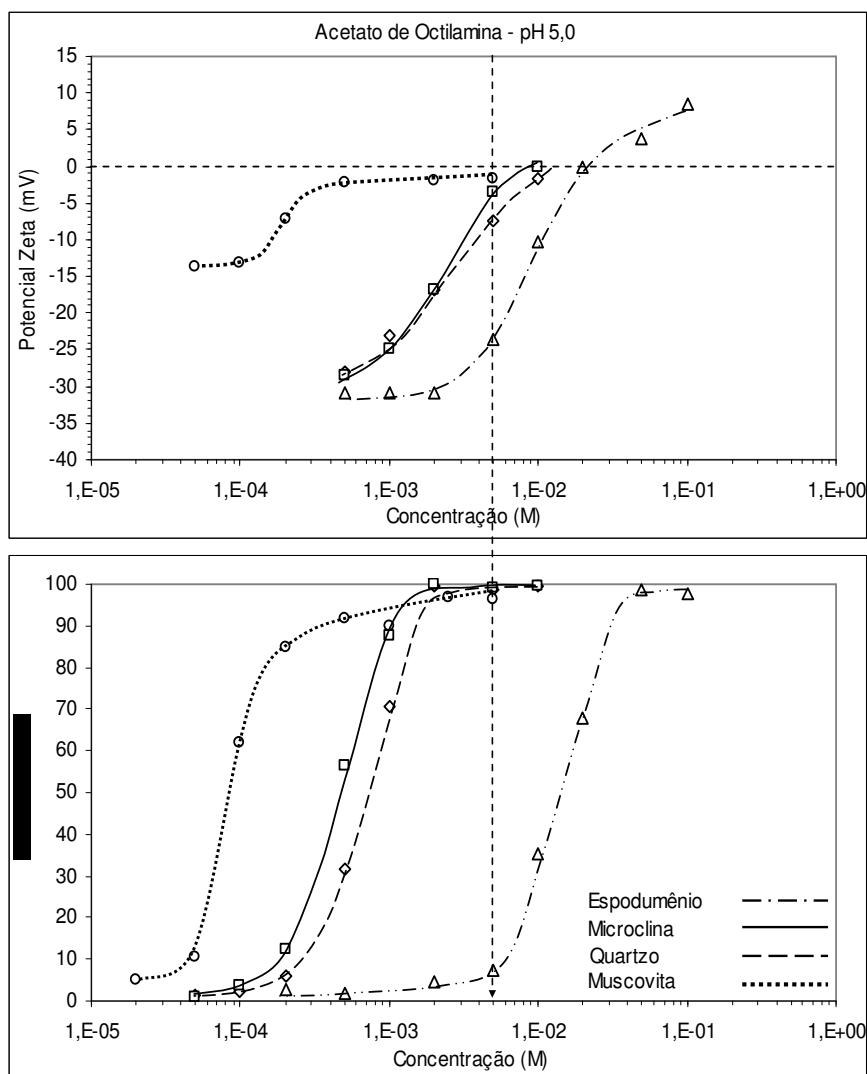


Figura 5.54. Relação entre flotabilidade e potencial zeta dos minerais estudados variando-se a concentração de octilamina em pH 5,0.

5.4. Microflotação com Mistura de Minerais

Após a definição da possibilidade de separação do espodumênio dos outros minerais, microclina, quartzo e muscovita, foram realizados dois testes no tubo de Hallimond com uma mistura dos quatro minerais. Os testes foram realizados em pH 5,0 e pH 1,85 tendo como coletores a dodecilamina e sulfonato respectivamente e sem a adição de dispersante. Os quatro minerais foram misturados em proporções iguais, para um peso total de uma grama. Essa condição de mistura representa uma situação extremamente difícil para a separação do espodumênio, pois a proporção relativa dos minerais nos pegmatitos mostra uma massa muito mais elevada do espodumênio em relação aos outros minerais. Os produtos obtidos são mostrados na figura 5.55 A e B.

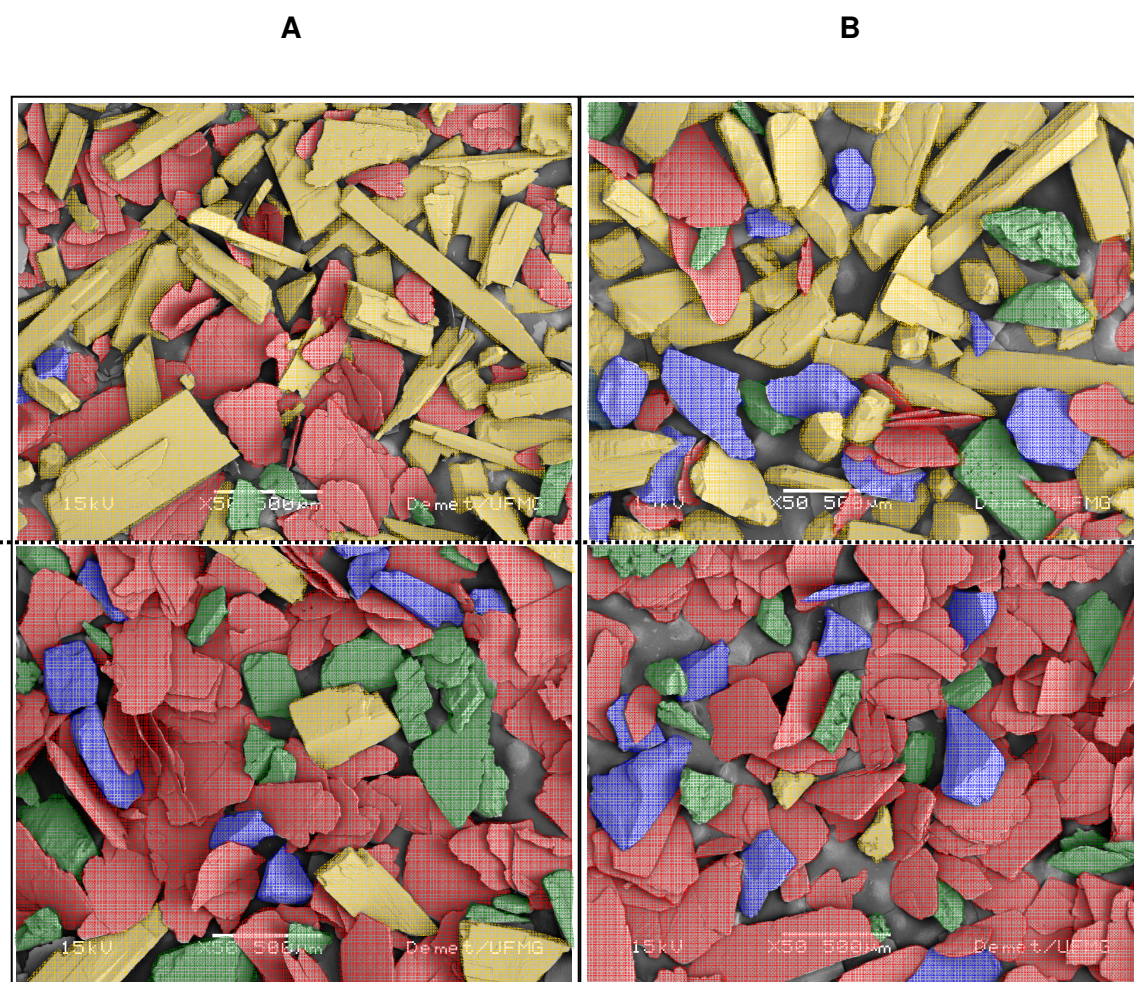


Figura 5.55. Microflotação da mistura dos minerais. A=sulfonato e B=Dodecilamina. A parte superior das figuras corresponde ao “concentrado” e a parte inferior ao “rejeito” (amarelo=espodumênio; azul=quartzo; verde=microclina e rosa=muscovita).

Observa-se que nos dois testes foram obtidos produtos com alta concentração do espodumênio, flotado no caso do sulfonato e afundado com o uso de amina. Apesar do caráter essencialmente qualitativo do teste, os resultados confirmam a possibilidade de separação do espodumênio dos outros minerais.

Outro aspecto considerado importante em uma possível separação industrial foi a eventual presença da rocha encaixante dos pegmatitos na alimentação da flotação. Foram realizados dois testes em pH 5,0 e pH 3,9 com a rocha encaixante mais comum nos pegmatitos do norte de Minas Gerais, um xisto que contém principalmente quartzo, biotita e feldspato, anexo 1. Os resultados, figura 5.55, mostraram que a flotabilidade do xisto com dodecilamina é próxima de 100% em pH 5,0 e diminui para 95% em pH 3,9. Esse resultado indica que o xisto não deverá interferir na seletividade da separação do espodumênio com dodecilamina. É interessante notar que caso fosse usado o processo corrente de flotação do espodumênio tendo o oleato como coletor, o xisto provavelmente interferiria negativamente na seletividade do processo por conter mica e feldspato.

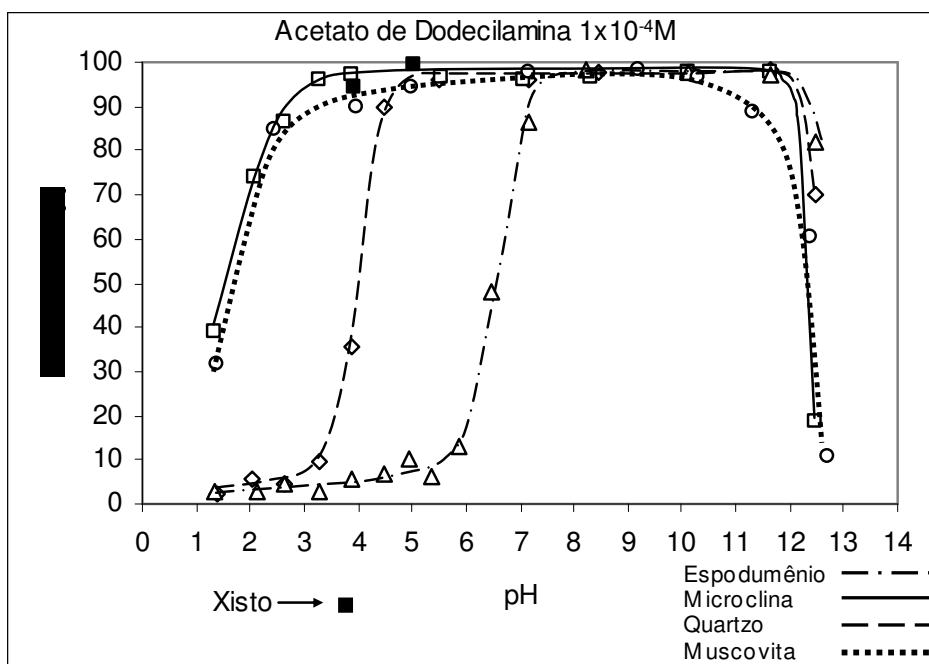


Figura 5.56. Microflotação do xisto com dodecilamina em pH 5,0.

6. Capítulo 6: Conclusões

A microflotação com aminas primárias de diferentes comprimentos de cadeia, em faixa ampla de pH e variando-se a concentração das aminas em pH 5,0, permitiu definir que é possível a flotação reversa do espodumênio em pH 5,0, com acetato de dodecilamina e acetato de octilamina. Os minerais microclina, quartzo e muscovita são flotados enquanto o espodumênio não é flotado. O comprimento da cadeia hidrocarbônica das alquilaminas primárias testadas influencia a seletividade da flotação de tal forma que não há seletividade quando se usa hexadecilamina como coletor.

O mecanismo primordialmente responsável pela adsorção das aminas, como demonstrado nos testes de potencial zeta, é a atração de natureza eletrostática entre o grupo polar da amina e a superfície negativa dos minerais estudados. Atribui-se a seletividade na flotação em pH 5,0 às diferenças nas intensidades de carga na superfície dos minerais. Para a muscovita existem indicações de que exista um mecanismo adicional de adsorção das aminas devido à sua capacidade de troca catiônica dos íons K^+ de sua superfície pelo grupo polar catiônico das aminas.

Os testes de microflotação com dodecilsulfonato de sódio indicaram ser possível a flotação direta e seletiva do espodumênio em pH 1,85. A comparação da flotação do espodumênio com acetato de dodecilamina e dodecilsulfonato de sódio mostra que o mecanismo de adsorção do dodecilsulfonato de sódio foi a atração eletrostática entre o grupo polar negativo do dodecilsulfonato e a superfície de carga positiva do espodumênio. Como o PIE do espodumênio foi determinado em pH 3,0, a sua carga de superfície em pH 1,85 é positiva.

O uso de oleato de sódio na faixa de pH 7,0 a 8,0 mostrou que a flotabilidade do espodumênio é de 100% nesta situação, porém a muscovita mostra flotabilidade de cerca de 40% e a microclina de 20%. Embora exista seletividade razoável em relação à microclina o mesmo não acontece em relação a muscovita. Testes com amilopectina em pH 3,0 mostraram ser possível a flotação direta e seletiva da muscovita, com a depressão do espodumênio, quartzo e microclina. Estes resultados demonstram o porquê da prática industrial corrente de uso de amido como depressor para se obter seletividade na flotação de espodumênio com oleato de sódio.

O coletor anfotérico diaminadioleato não possibilitou a flotação seletiva do espodumênio na faixa de pH ácida e neutra onde se buscava aproveitar as diferenças de PIE da microclina e do quartzo para se obter seletividade na flotação. Atribui-se tal fato ao grande aumento da flotabilidade de todos os minerais. A alta flotabilidade obtida com o coletor diaminadioleato na faixa de pH ácida e neutra é atribuída à coadsorção de íons da diamina e moléculas neutras do dioleato.

As diferentes misturas de coletores testadas permitiram as seguintes conclusões:

- Mistura de amina e sulfonato

O máximo de flotabilidade, em pH 5,0, foi obtido na proporção relativa dois reagentes dodecilamina/dodecilsulfonato de 1/0,1. Esta maior flotabilidade pode melhorar a seletividade na flotação da muscovita e secundariamente da microclina, em relação ao espodumênio, mas não melhora a flotabilidade do quartzo. O mecanismo considerado como responsável pela maior flotabilidade nesta condição é a coadsorção entre espécies moleculares neutras, geradas como produto da interação entre os dois reagentes, e os íons de dodecilamina. O melhor par de comprimentos de cadeia dos coletores encontrado para a mistura foi de cadeia C_{12}/C_8 para amina/sulfonato respectivamente indicando a existência de fatores estéricos na formação do par.

- Mistura de amina e oleato

Os máximos valores de flotabilidade em pH 5,0, obtidos com uma proporção relativa de amina oleato de 1/0,1, não permitiram a definição de uma faixa de concentração, em que fosse possível a separação do espodumênio dos outros minerais. Responsabiliza-se a maior flotabilidade à adsorção de dodecilamina, totalmente dissociada, conjuntamente com espécies iônicas e moleculares do oleato, além da quimissorção de oleato nos sítios de carga positiva na superfície do espodumênio.

- Mistura de sulfonato e oleato

A interação do precipitado coloidal de oleato com o dodecilsulfonato, que está quase que totalmente dissociado em pH 1,85, leva a uma

diminuição da flotabilidade do espodumênio e aumento da flotabilidade da microclina. A flotabilidade da muscovita e do quartzo praticamente não se altera na ausência e presença de oleato. Conclui-se que o efeito da adição de oleato na microflotação dos minerais estudados leva a perda da seletividade quando se objetiva a separação do espodumênio dos outros minerais.

A principal premissa, estabelecida na proposta da presente investigação, de que as diferenças nos valores de PIE e conseqüente distribuição diferenciada das cargas dos minerais estudados, poderiam levar à flotação seletiva do espodumênio com amina, mostrou-se verdadeira como foi demonstrado pela flotabilidade diferencial do espodumênio em pH 5,0. Este resultado indica um enorme potencial para a aplicação industrial da flotação reversa do espodumênio com aminas primárias em pH 5,0.

7. Capítulo 7: : Contribuições Originais ao Conhecimento

Foi realizada uma nova proposta de divisão de modelos de adsorção de reagentes para óxidos e silicatos.

Flotação seletiva de espodumênio com acetato de alquilaminas primárias em pH 5,0 permitindo a separação do espodumênio dos minerais microclina, quartzo e muscovita que, em geral, acompanham o espodumênio em minérios de origem pegmatítica.

Na microflotação de espodumênio, quartzo, microclina e muscovita com alquilaminas primárias é proposta uma interpretação relativa da inclinação de curvas de concentração micelar crítica em função do número de carbonos na cadeia de aminas, indicando a importância relativa da cadeia no mecanismo de adsorção.

Flotação seletiva do espodumênio com sulfonato de sódio em pH 1,85, permitindo a separação do espodumênio dos minerais microclina, quartzo e muscovita.

No estudo com mistura dos coletores acetato de dodecilamina e sulfonato de sódio, foi demonstrado que a interação entre dodecilamina e sulfonato de cadeias hidrocarbônicas de comprimentos diferentes mostram a melhor flotabilidade dos minerais investigados para a combinação dodecilamina/sulfonato de C_{12}/C_8 .

Interação entre amina e coletores aniônicos (sulfonato e oleato), em pH 5,0, mostrando aumento da flotabilidade para os minerais investigados quando é atingida a proporção de amina/coletor aniônico de 1/0,1.

Interação entre os coletores aniônicos sulfonato e oleato mostrando um mínimo de flotabilidade dos minerais estudados na proporção de 1/1.

É proposto mecanismo de troca catiônica, adicional à atração eletrostática, entre o grupo polar das aminas testadas e os íons K^+ do plano basal da muscovita, indicado pela dissolução dos íons K^+ e pequena dependência da muscovita com a concentração micelar crítica das aminas testadas em pH 5,0.

8. Capítulo 8: Relevância dos Resultados

Os resultados obtidos indicam um enorme potencial para a aplicação industrial da flotação reversa do espodumênio com aminas primárias em pH 5,0 e flotação direta do espodumênio com sulfonatos em pH 1,85.

Em ambos os processos e, particularmente na flotação com aminas, poder-se-iam gerar os seguintes impactos positivos no beneficiamento de minérios pegmatíticos portadores de espodumênio:

- Recuperar uma grande parte do espodumênio que hoje é descartado como rejeito no processo de beneficiamento dos minérios pegmatíticos brasileiros. Em artigo publicado recentemente ⁽¹²⁹⁾ pela única indústria brasileira produtora de espodumênio afirma-se que:
 - ⇒ “Apesar de todos os esforços, o concentrado produzido em Araçuaí ainda contém impurezas (xisto, feldspato mica e quartzo) que precisam ser retiradas...”
 - ⇒ “Com a flotação,... teremos a possibilidade de realizar uma concentração mais seletiva ...promovendo também a separação dos três...elementos, feldspato, mica e quartzo... para elevar a competitividade do negócio... a maior dificuldade para introdução do sistema de flotação.....está relacionada ao tipo de minério explorado.....a flotação é um processo bastante sensível à variação da composição do minério....característico do pegmatito.”

Fica claro nesse artigo que a flotação não foi implantada até hoje na CBL por restrições específicas de caráter tecnológico. O resultado da presente investigação pode superar estas restrições.

- Reduzir os impactos ambientais causados pela disposição de rejeitos uma vez que a separação por flotação possibilita um melhor aproveitamento dos quatro principais minerais existentes nos minérios pegmatíticos;

- Eventual redução dos custos operacionais das instalações de beneficiamento de minérios pegmatíticos no mundo, pois o processo proposto pelo presente trabalho envolve menor número de reagentes e, em alguns casos, menor quantidade de operações auxiliares na flotação.

9. Capítulo 9: Sugestões para Trabalhos Futuros

Dentre as possibilidades de realização de trabalhos futuros destacam-se as seguintes linhas de investigação:

- Uso de diaminas e eteraminas na faixa de pH em torno de 5,0 para verificar a viabilidade de separação seletiva do espodumênio dos minerais quartzo, microclina e muscovita. O uso destes reagentes, além de eventualmente ampliar o espectro de reagentes possíveis de serem usados na flotação, poderia melhorar o entendimento do mecanismo de adsorção proposto no presente trabalho. O uso de eteraminas ajudaria ainda as operações de preparação de reagentes;
- Testes de flotação em escala de bancada com aminas, usando-se misturas artificiais e minérios ou rejeitos das operações existentes, possibilitariam obter-se parâmetros para eventuais projetos de usinas de flotação;
- Testes de flotação em escala de bancada com sulfonatos, usando-se misturas artificiais e minérios ou rejeitos das operações existentes, possibilitariam obter-se parâmetros para eventuais projetos de usinas de flotação;
- Desenvolvimento de reagentes comerciais específicos para o processo de flotação de espodumênio proposto em conjunto com fabricantes de reagentes de flotação;
- Investigação da separação da microclina do quartzo e muscovita, uma vez que estes minerais compoem a fração flotada da flotação reversa do espodumênio. Enquanto a separação da microclina do quartzo está bem estabelecida, o mesmo não acontece com a muscovita. Os resultados do trabalho atual mostram boas possibilidades de separação da muscovita do quartzo e microclina com octilamina;

- Estudo da interação aminas/sulfonatos, procurando melhor entendimento do efeito de sinergismo na flotabilidade da muscovita e microclina, interação de cadeias hidrocarbônicas e possibilidade de separação destes dois minerais;
- Estudos de espectroscopia infravermelha e Raman para detalhamento do entendimento dos mecanismos propostos neste trabalho.
- Investigação específica da dissolução de micas e o papel da dissolução na adsorção de reagentes catiônicos e aniônicos
- Estudos comparativos de microflotação entre a mistura de sulfonato e oleato com o coletor sulfossucinato.

10. Referências Bibliográficas

- (1) KLEIN K. *Mineral Science*. 22nd ed. USA. John Wiley & Sons, Inc. 2002. 641 páginas.
- (2) BÉTEKHTINE A. *Manuel de Minéralogie Descriptive*. 3^e édition. Moscou: Édition MIR, 1968. 736 páginas.
- (3) MANSER R. M. *Handbook of Silicate Flotation*. Warren Spring Laboratory, England. DOB Services(Hitchin)Ltd,1975, 206p.ISBN 0 856240 53 2.
- (4) SPOSITO G. Characterization of Particle Surface Charge. *Environmental Particles*, Boca Raton FL, Lewis Publishers volume 1, páginas 291-314, 1992.
- (5) CASES J. M. *Les Phénomènes Physico-Chimiques à L'Interface Application au Procédé de la Flottation*.Nancy, France,1967.Faculté des Sciences de L'Université de Nancy,119p. Grade de Docteur Ès-Sciences Phisiques.
- (6) FUERSTENAU D. W., RAGHAVAN S. *The Crystal Chemistry, Surface Properties and Flotation Behavior of Silicate Minerals*. CONGRESSO INTERNACIONAL DE PROCESSAMENTO DE MINERAIS, XII, 1977, São Paulo, Brasil. Anais do XII Congresso Internacional de Processamento de Minerais. Brasília: D.N.P.M., 1977. Páginas 368-415.
- (7) RALPH W. M. L., FUERSTENAU D. W. Model for the Surface Charge of Oxides and Flotation Response. *Transactions AIME*, Littleton, volume 260, páginas 104-260, 1976.
- (8) DEJU R .A., BHAPPU R .B. *A Mathematical and Experimental Model of the Eletrical Properties of Silicate Minerals*. Circular 97. Socorro, New Mexico: State Bureau of Mines and Mineral Resources, 7 páginas.
- (9) DEJU R .A., BHAPPU R .B. *Surface Properties of Silicate Minerals*. Circular 82. Socorro, New Mexico: State Bureau of Mines and Mineral Resources, 1965. 8 páginas.
- (10) DEJU R .A., BHAPPU R .B. *A Chemical Interpretation of Surface Phenomena in Silicate Minerals*. Circular 89. Socorro, New Mexico: State Bureau of Mines and Mineral Resources, 1966. 15 páginas.

- (11) DEJU R .A., BHAPPU R .B. *A Correlation Between Surface Phenomena and Flotation in Silicates*. Circular 90. Socorro, New Mexico: State Bureau of Mines and Mineral Resources, 1967. 24 páginas.
- (12) PECK A. S., RABY L. H., WADSWORTH, M. E. An Infrared Study of the Flotation of Hematite with Oleic Acid and Sodium Oleate. *Transactions AIME*, Littleton, volume 238, páginas 301-307, 1966.
- (13) SOON M. K., FUERSTENAU, D. W. Surface Crystal Chemistry in Selective Flotation of Spodumene ($\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$) from other Aluminosilicates. *International Journal of Mineral Processing*, volume 72, páginas 11-24, 2003.
- (14) SMITH R. W., NARIMATSU Y. Electrokinetic Behavior of Kaolinite in Surfactant Solutions as Measured by Both the Microelectrophoresis and Streaming Potential Methods. *Minerals Engineering*, London, Volume 6, Número 7, páginas 753-763, 1993.
- (15) VALADÃO G. E. S. *Estudo de Condições de Flutuabilidade de Alguns Minerais de Lítio*. Escola de Engenharia da UFMG, 1983, 114 páginas. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).
- (16) SILVA, J. P. *Estudos Fundamentais da Flotação no Sistema Lepidolita/Muscovita*. Escola de Engenharia da UFMG, 1983, 107 páginas. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica)
- (17) DeRUITER J. *Principles of Drug Action 1, Carboxylic Acid Structure and Chemistry Carboxylic Acids Part 2, Auburn University, School of Pharmacy, Spring, 2002*. Coletado em http://web6.duc.auburn.edu/~deruija/pda1_acids1.pdf.
- (18) LEJA J., RAMACHANDRA S. R. *Surface Chemistry of Froth Flotation*. 2nd ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004. 743 páginas.
- (19) ANANTHPADMANABHAN K., SOMASUNDARAN P., HEALY T.W. Chemistry of Oleate and Amine Solutions in Relation to Flotation. *Transactions AIME*, Littleton, volume 266, páginas 2003-2009, 1979.
- (20) LASKOWSKI J. S., VURDELA R. M. Positively Charged Colloidal Species in Aqueous Anionic Surfactant Solutions. *Colloids and Surfaces*, Amsterdam, volume 22, páginas 77-80, 1987.

- (21) VIDYADHAR A. *Flotation of Silicate Minerals: Physico-Chemical Studies in the Presence of Alkylamines and Mixed (Cationic/Anionic/Non-ionic) Collectors*. Lulea University of Technology, 2001, 251 páginas. (Dissertação, Doutorado em Engenharia Metalúrgica).
- (22) DIMITRI A. S. Zero-Point-of-Charge Prediction from Crystal Chemistry and Solvation Theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, USA, volume 58, número 14, páginas 3123-3129, maio, 1994.
- (23) LASKOWSKI J. S., VURDELA R. M., CASTRO S. H. The Surface Association and Precipitation of Surfactant Species in Alkaline Dodecylamine Hydrochloride Solutions. *Colloids and Surfaces*, Amsterdam, volume 21, páginas 87-100, 1986.
- (24) PECK A. S. Infrared Studies of Oleic Acid and Sodium Oleate Adsorption on Fluorite, Barite and Calcite; *USBM Report of Investigations*, R.I. 6202; U.S. Bureau of Mines: Washington, DC, 1963; p 16.
- (25) FUERSTENAU M. C., MILLER J. D. The Role of the Hydrocarbon Chain in Anionic Flotation of Calcite. *Transactions AIME*, Littleton, volume 238, páginas 153-160, 1967.
- (26) HUKKI R. T., VARTIAINEN O. An Investigation of the Collecting Effects of Fatty Acids in Tall Oil on Oxides, Particularly on Ilmenite. *Transactions AIME*, Littleton, volume 196, páginas 818-820, 1953.
- (27) BUCKENHAM, M. H., MACKENZIE J. M. W., Fatty Acids as Flotation Collectors for Calcite. *Transactions AIME*, Littleton, volume 220, páginas 450-454, 1961.
- (28) PURCELL G., SUN S. C. Significance of Double Bonds in Fatty Acid Flotation - A Flotation Study. *Transactions AIME*, Littleton, volume 226, páginas 06-16, 1963.
- (29) IWASAK I., COOKE, S. R. B., CHOI H. S. Flotation Characteristics of Hematite, Goethite, and Activated Quartz with 18-Carbon Aliphatic Acids and Related Compounds. *Transactions AIME*, Littleton, volume 217, páginas 237-244, 1960.
- (30) FRENCH R. O., WADSWORTH M. E., COOK M.A., CUTLER I.B., The Quantitative Application of Infrared Spectroscopy to Studies in Surface Chemistry. *Journal of Physical Chemistry*, New York, volume 58, páginas 805-811, 1954.

- (31) BRANDÃO, P. R. G. *Adsorption of Oleate on Magnesite and its Influence on Flotation*. The University of British Columbia, 1982. 174 páginas. (Tese, Ph. D., Processamento Mineral).
- (32) YOUNG C.A., KELLAR J. J., MILLER J. D., FT-IR Study of Oleate Double-Bonds Reactions at a Fluorite Surface. In: SME ANNUAL MEETING, 1991, Denver, Colorado.
- (33) VIDYADHAR A., HANUMANTHA RAO K., FORSSBERG K. S. E. Adsorption of *N*-Tallow 1,3-Propanediamine–Dioleate Collector on Albite and Quartz Minerals, and Selective Flotation of Albite from Greek Stefania Feldspar Ore. *Journal of Colloid and Interface Science*, USA, volume 248, páginas 19-29, 2002.
- (34) FUERSTENAU M. C., PALMER B. R. Anionic Flotation of Oxides and Silicates. In FUERSTENAU M. C. *Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume*. New York, AIME, 1976. Volume 1, capítulo 7, páginas 148-196.
- (35) TOREM M. L., PERES A. E. C., ADAMIAN R. On the Mechanisms of Beryl Flotation in the Presence of some Metallic Cations. *Minerals Engineering*, London, volume 5, números 10-12, páginas 1295-1304, 1992.
- (36) LASKOWSKI J. S., VURDELA R. M., LIU Q. The Colloid Chemistry of Weak Electrolyte Collector Flotation. In: *INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS*, 1988, Stockolm. *Proceedings 16th International Mineral Processing Congress*, Stockholm, 1988, páginas 703-715.
- (37) BOGDANOV O. S., PODNEK A. K., RYJABOY V. I., JANIS N. A. *Reagents Chemisorption on Minerals as a Process of Formation of Surface Compounds with a Coordination Bond*. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE PROCESSAMENTO DE MINERAIS, 1977, São Paulo. Anais do XII Congresso Internacional de Processamento de Minerais. Brasília: D.N.P.M., 1977. Páginas 280-303.
- (38) FUERSTENAU M. C., HAN K. N., Metal–Surfactant Precipitation and Adsorption in Froth Flotation. *Journal of Colloid and Interface Science*, USA, volume 256, páginas 175-182, 2002.

- (39) PALMER B. R., GUTIERREZ B., FUERSTENAU M. C., APLAN F. F. Mechanisms Involved in the Flotation of Oxides and Silicates with Anionic Collectors: Parts 1 and 2. *Transactions AIME*, Littleton, volume 258, páginas 257-263, 1975.
- (40) VIJAYA K. T. V., PRABHAKAR S., BHASKAR R. G. Adsorption of Oleic Acid at Sillimanite/Water Interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, USA, volume 247, páginas 275-281, 2002.
- (41) SCHUBERT H., BALDAUF H., SERRANO A. *Correlations between Reagent Structure and Adsorption in Flotation*. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE PROCESSAMENTO DE MINERAIS, 1977, São Paulo. Anais do XII Congresso Internacional de Processamento de Minerais. Brasília: D.N.P.M., 1977. Páginas 243-303.
- (42) ZAMBRANA G. Z., SERRANO, A. B. *Cassiterite Flotation in the Presence of Alkanocarboxylic Ácids*. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE PROCESSAMENTO DE MINERAIS, 1977, São Paulo. Anais do XII Congresso Internacional de Processamento de Minerais. Brasília: D.N.P.M., 1977. Páginas 340-367.
- (43) FUERSTENAU M. C., RICE D. A. Flotation Characteristics of Pyroluzite. *Transactions AIME*, Littleton, volume 241, páginas 453-457, 1968.
- (44) MILLER J. D., ACKERMAN J. B. Bench Scale Flotation of Alunite Ore with Oleic Acid. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FINE PARTICLES PROCESSING, 1980, Las Vegas. *Proceedings of the International Symposium on Fine Particles Processing*. New York, AIME, 1980. Páginas 832-852.
- (45) PECK A. S., WADSWORTH M. E. An Infrared Study of the Flotation of Phenacite with Oleic Acid. *Transactions AIME*, Littleton, volume 238, páginas 245-248, 1967.
- (46) PECK A. S., WADSWORTH M. E. An Infrared Study of the Activation and Flotation of Beryl with Hydrofluoric and Oleic Acid. *Transactions AIME*, Littleton, volume 238, páginas 264-268, 1967.

- (47) BAI B., HANKS N. P., HEY M. J., KINGMAN S. W. In Situ Mechanistic Study of SDS Adsorption on Hematite for Optimized Froth Flotation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, volume 43, páginas 5326-5338, 2004.
- (48) HANNA H. S., SOMASUNDARAN P. Flotation of Salt-Type Minerals. In: FUERSTENAU M. C. *Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume*. New York, AIME, volume 1, capítulo 8, páginas 197-272, 1976.
- (49) GUTIERREZ C., Influence of Calcium Ion and Quebracho in the Oleate Flotation of Fluorite and Calcite. *Transactions AIME*, Littleton, volume 266, páginas 1918-1924, 1979.
- (50) FUERSTENAU M. C., CUMMINS Jr. W. F. The Role of Basic Aqueous Complexes in Anionic Flotation of Quartz. *Transactions AIME*, Littleton, volume 238, páginas 196-200, 1967.
- (51) FUERSTENAU D. W. Chemistry of Flotation. In: JONES M. H., WOODCOCK J. T. *Principles of Mineral Dressing; The Wark Symposium*. Victoria, Australia: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1984, Symposia Series n° 40, páginas 7-29.
- (52) FUERSTENAU D. W. Correlation of Contact Angles, Adsorption Density, Zeta Potencial and Flotation Rate. *Transactions AIME*, Littleton, volume 208, páginas 1365-1367, 1957.
- (53) GAUDIN A. M., FUERSTENAU D. W. Streaming Potential Studies: Quartz Flotation with Cationic Collectors. *Transactions AIME*, Littleton, volume 202, páginas 958-962, 1955.
- (54) GAUDIN A. M., FUERSTENAU D. W. Streaming Potential Studies: Quartz Flotation with anionic Collectors. *Transactions AIME*, Littleton, volume 202 , páginas 66-72, 1955.
- (55) BRUYN P. L. Flotation of Quartz by Cationic Collectors. *Transactions AIME*, Littleton, volume 202, páginas 291-296, 1955.

- (56) FUERSTENAU D.W., HEALY T. W., SOMASUNDARAN P. The Role of Hydrocarbon Chain of Alkyl Collectors in Flotation. *Transactions AIME*, Littleton, volume 229, páginas 321-325, 1964.
- (57) SMITH R. W., AKHTAR S. Cationic Flotation of Oxides and Silicates. In: FUERSTENAU M. C. *Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume*. New York, AIME, 1976. Volume 1, capítulo 5, páginas 87-115.
- (58) SOMASUNDARAN P., HEALY T. W., FUERSTENAU D. W. Surfactant Adsorption at the Solid-Liquid Interface-Dependence of Mechanism on Chain Length. *The Journal of Physical Chemistry*, USA, volume 68, páginas 3562-3566, 1964.
- (59) NOVICH B. E., A. RING T. A. A Predictive Model for the Alkylamine Quartz Flotation System. *Langmuir*, USA, volume 1, número 6, páginas 701-708, 1985.
- (60) SMITH R.W. Coadsorption of Dodecylamine Ion and Molecule on Quartz. *Transactions AIME*, Littleton, volume 226, páginas 427-433, 1963.
- (61) LI H. C., BRUYN P. L. Electrokinetic and Adsorption Studies on Quartz. *Surface Science*, volume 5, número 2, páginas 203-220, 1966.
- (62) CASES J. M., VILLIERAS F., Thermodynamic Model of Ionic and Nonionic Surfactant Adsorption-Abstraction on Heterogeneous Surfaces. *Langmuir*, volume 8, páginas 1251-1264, 1992.
- (63) CASES J. M., MIELCZARSKI J., MIELCZARSKA E., MICHOT L. J., VILLIÉRAS F., THOMAS F. Ionic surfactants adsorption on heterogeneous surfaces. *Geoscience*, volume 334, páginas 675-688, 2002.
- (64) CASES J. M., VILLIÉRAS F., MICHOT L. J., BERSILLON J. L. MICHOT L. J., Long Chain Ionic Surfactants: The Understanding of Adsorption Mechanisms from the Resolution of Adsorption Isotherms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, volume 205, páginas 85-99, 2002.

- (65) BITTING D., HARWELL H. Effects of Counterions on Surfactant Surface Aggregates at the Alumina/Aqueous Solution Interface. *Langmuir*, volume 3, páginas 500-511, 1987.
- (66) KOGLIN E., TARAZONA A., KREISIG S., SCHWUGER M. J. In-situ Investigations of Coadsorbed Cationic Surfactants on Charged Surfaces: a SERS Microprobe Study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, volume 123-124 páginas 523- 542, 1997.
- (67) SCALES P. J., GRIESER F., HEALY T. W. Electrokinetics of Muscovite Mica in the Presence of Adsorbed Cationic Surfactants. *Langmuir*, volume 8, páginas 277-282, 1992.
- (68) CHEN Y. L., CHEN S., FRANK C., ISRAELACHVILI J. Molecular Mechanisms and Kinetics During the Self-Assembly of Surfactant Layers. *Journal of Colloids and Interface Science*, volume 153, número 1, páginas 244-265, 1992.
- (69) HARWELL J. H., HOSKINS J. C., SCHECHTER R. S., WADE W. H. Pseudophase Separation Model for Surfactant Adsorption: Isomerically Pure Surfactantst. *Langmuir*, volume 1, páginas 251-262, 1985.
- (70) HAYES W. A., SCHWARTZ D. K. Two-Stage Growth of Octadecyltrimethylammonium Bromide Monolayers at Mica from Aqueous Solution below the Krafft Point. *Langmuir*, volume 14, páginas 5913-5917, 1998.
- (71) HANUMANTHA R. K., VIDYADHAR A., CHERNYSHOVA I. V., FORSSBERG K. S. E. Interactions of Long-Chained Primary Alkylamine on Silicate Minerals. In: FINCH J. A., RAO S. R., HUANG L. *Interactions in Mineral Processing*. Toronto, Metallurgical Society of CIM, 2001. Páginas 343-373.
- (72) CHERNYSHOVA I. V., HANUMANTHA R. K., VIDYADHAR A. Mechanism of Adsorption of Long-Chain Alkylamines on Silicates. A Spectroscopic Study. 1. Quartz. *Langmuir*, volume 16, páginas 8071-8084, 2000.

- (73) CHERNYSHOVA I. V., HANUMANTHA R. K., VIDYADHAR A. Mechanism of Adsorption of Long-Chain Alkylamines on Silicates: A Spectroscopic Study. 2. Albite. *Langmuir*, volume 17, páginas 775-785, 2001.
- (74) CHERNYSHOVA I. V., HANUMANTHA R. K. A New Approach to the IR Spectroscopic Study of Molecular Orientation and Packing in Adsorbed Monolayers. Orientation and Packing of Long-Chain Primary Amines and Alcohols on Quartz. *Journal of Physical Chemistry. B*, volume 105, páginas 810-820, 2001.
- (75) FUERSTENAU D. W., YAMADA B. J. Neutral Molecules in Flotation Collection. *Transactions AIME*, Littleton, volume 223, páginas 50-52, 1962.
- (76) BUCKENHAM M. H., SCHULMAN, J. H. Molecular Associations in Flotation. *Transactions AIME*, Littleton, volume 226, páginas 1-7, 1963.
- (77) LAI R. W. M., SMITH R. W. Flotation of Beryl, Spodumene, and Quartz with Anionic Collectors in the Absence of Multivalent Metal Activators. *Transactions AIME*, Littleton, volume 235, páginas 392-395, 1966.
- (78) SMITH R. W., HADDENHAM R., SCHROEDER C. Amphoteric Surfactants as Flotation Collectors. *Transactions AIME*, New York, volume 254 , páginas 231-235, 1973.
- (79) WROBEL, S. A. Amphoteric Flotation Collectors. *Mining and Minerals Engineering*, páginas 35-40, abril, 1969.
- (80) WROBEL, S. A. Amphoteric Collectors in the Concentration of some Minerals by Froth Flotation. *Mining and Minerals Engineering*, páginas 42-45, Janeiro, 1970.
- (81) SCAMEHORN J. F. An overview of phenomena involving surfactant mixtures. In: SCAMEHORN J. F. *Phenomena in Mixed Surfactant Systems. ACS Symposium Series* Washington, DC , 1986. Páginas 1-27.
- (82) FU E., SOMASUNDARAM P., MALTESH C. Hydrocarbon and Alcohol Effects on Sulfonate Adsorption on Alumina. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, volume 112, páginas 55-62, 1996.

- (83) SOMASUNDARAM P., FU E., QUN X. Coadsorption of Anionic and Nonionic Surfactant Mixtures at the Alumina-Water Interface. *Langmuir*. volume 8, páginas 1065-1069, 1992.
- (84) HUANG L., MALTESH C., SOMASUNDARAN P. Adsorption Behavior of Cationic and Nonionic Surfactant Mixtures at the Alumina–Water Interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, volume 177, páginas 222-228, 1996.
- (85) HUANG L., SHOTRI S., SOMASUNDARAM P., Desorption Behavior of Surfactant Mixtures at the Alumina–Water Interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, volume 192, páginas 179-183, 1997.
- (86) HANUMANTHA R. K., FORSSBERG K. S. E. Mixed Collector Systems in Flotation. *International Journal of Mineral Processing*, volume 51, páginas 67-79, 1997.
- (87) VIDYADHAR A., HANUMANTHA RAO K. CHERNYSHOVA I. V. Mechanisms of amine-feldspar interaction in the absence and presence of alcohols studied by spectroscopic methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, volume 214, páginas 127-142, 2003.
- (88) VIDYADHAR A., HANUMANTHA RAO K. CHERNYSHOVA I. V., PRADIP, FORSSBERG K. S. E. Mechanisms of Amine–Quartz Interaction in the Absence and Presence of Alcohols Studied by Spectroscopic Methods. *Journal of Colloid and Interface Science*, volume 256, páginas 59-72, 2002.
- (89) VIDYADHAR A., HANUMANTHA RAO, FORSSBERG K. Adsorption Mechanism of Mixed Cationic/Anionic Collectors in Feldspar-Quartz Flotation System. “Enclosed paper” na referência bibliográfica número 21 desta tese.
- (90) GORALCZYK D. Influence of Inorganic Electrolyte Concentration on Properties of Anionic–Cationic Adsorption Films. *Journal of Colloid and Interface Science*, volume 179, páginas 211-217, 1996.
- (91) STOSCH R., CAMMENGAL H. K. Molecular Interactions in Mixed Monolayers of Octadecanoic Acid and Three Related Amphiphiles. *Journal of Colloid and Interface Science*, volume 230, páginas 291-297, 2000.

- (92) EBELTOFT H., SJOBLOM J., SAETEN J. O. Fatty Acid/Base Interactions in Model Systems. A Langmuir Film, Surface Tension, and Calorimetric Study. *Langmuir*, volume 10, páginas 2262-2266, 1994.
- (93) SILVA R.R.R., *Sistemas de Reagentes Surfataentes na Flotação Catiônica Reversa de Minérios de Ferro*. Escola de Engenharia da UFMG, 2004, 257 páginas. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).
- (94) MUNSON G. A., CLARKE F. F. Mining and Concentrating Spodumene in the Black Hills, South Dakota. *Transactions AIME*, Littleton, volume 202, páginas 1041-1047, 1955.
- (95) VIANA P. R. M., ARAUJO A. C., PERES A. E. C., SALUM M. J. G. Concentração de Silicatos de Lítio: uma revisão In: XX ENTMME, 2004, Florianópolis. ANAIS XX ENTMME. Florianópolis, 2004. Páginas 325-332.
- (96) HILLIARD T. Tanco - Endurance through Adaptability, *Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin*, volume 96, número 1070, páginas 43-46, 2003.
- (97) BALE M. D. and MAY A. V. Processing of Ores to Produce Tantalum and Lithium, *Minerals Engineering*, volume 2, número 3, páginas 299-320, 1988.
- (98) AZEVEDO M. A. D. *Concentração por Flotação de Minerais de Pegmatitos*. Escola de Engenharia da UFMG, 1989, 83 páginas (Monografia, Pesquisa de Iniciação Científica, Engenharia Metalúrgica).
- (99) AZEVEDO M. A. D., PERES A. E. C. *Flotação de Espodumênio*. In: I SIMPÓSIO EPUSP, 1990, São Paulo. ANAIS I SIMPÓSIO EPUSP SOBRE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA NA ENGENHARIA E INDÚSTRIA MINERAL, São Paulo, 1990. Páginas 269-280.
- (100) PERES, A. E. C., VALADÃO, G. E. S. *Possibilidades de Flotação de Minerais de Lítio No Brasil*. In: I CONVEGNO MINERARIO ITALO-BRASILIANO, 1990, Cagliari. ANAIS I CONVEGNO MINERARIO ITALO-BRASILIANO. CAGLIARI, ITÁLIA, 1990. Páginas 639 - 655.

- (101) VALADÃO G. E. S., CANÇADO R. Z. L., SÁ A. C. G., GUIMARÃES O. R. A. *Depressão de Espodumênio em Amostras de Pegmatito*. In: LXVI CONGRESSO ANUAL DA ABM, 1991, São Paulo. ANAIS LXVI CONGRESSO ANUAL DA ABM. São Paulo, 1991. Páginas 485-494.
- (102) ARMOUR AND COMPANY, Chicago, Illinois, USA. Fred H. Bunge, La Grange, Illinois, USA. *Flotation of Spodumene*. USPTO Application June, 23, 1952, No. 295,123. Patent number 2,748,938 Jun. 5, 1956.
- (103) CANADIAN PATENTS AND DEVELOPMENT LIMITED, Ottawa, Ontário, Canada. Russel A. Wyman, Ottawa 8, Ontário, Canada. *Concentration of Spodumene Using Flotation*. BO3b 1/04, BO3d 1/02. USPTO Application: June, 29, 1970, No. 50,936. patent number 3,710,934 Jan. 16, 1973.
- (104) BOARD OF CONTROL OF MICHIGAN TECHNOLOGICAL UNIVERSITY, Houghton, Michigan, USA. David C. Yang, Houghton, Michigan, USA. *Beneficiation of Lithium Ores by Froth Flotation*. BO3D 1/02. USPTO Application January, 13, 1977, No. 759,092. Patent number 4,098,687 Jul. 4, 1978.
- (105) BASIC ATOMICS INCORPORATED, New York, N.Y., USA. Emmett J. Martin, Lincoln N. C., Percy E. Landolt, White Plains, New York. *Beneficiation of Lithium ores*. USPTO Application January, 02, 1959, No. 784640. Patent number 2,974,884 Mar. 14, 1961.
- (106) MALGHAN, S. G. *Selective Flotation of Feldspar-Quartz in a Non-Fluoride Medium*. *Transactions AIME*, Littleton, volume 264 , páginas 1752-1758, 1979.
- (107) MALGHAN, S. G. *Effect of Process Variables in Feldspar Flotation Using Non-Hydrofluoric Acid System*. *Transactions AIME*, Littleton, volume 270 , páginas 1616-1623, 1981.
- (108) VIDYADHAR A., HANUMANTHA RAO, FORSSBERG K. *Separation of Feldspar from Quartz: Mechanism of Mixed Cationic/Anionic Collectors Adsorption on Minerals and Flotation Selectivity*. *Minerals and Metallurgical Processing*, volume 19, número 3 páginas 128-136, 2002.

- (109) KELLAR, J. J., CROSS W. M., YALAMANCHILI M. R., YOUNG C. A., MILLER J. D. Surface Phase Transitions of Adsorbed Collector Molecules as Revealed by in-situ FT-IR/IRS Spectroscopy. *Transactions AIME*, Littleton, volume 294, páginas 75-80, 1993.
- (110) KORETSKY C. M., SVERJENSKY D. A., SALISBURY J. W., D'ARIA D.M. Detection of Surface Hydroxyl Species on Quartz, γ -Alumina, and Feldspars Using Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, volume 61, número11, páginas 2193-2210, 1997.
- (111) HOPE G. A., WOODS R., WATLING K. Surface Enhanced Raman Scattering Spectroelectrochemical Studies of Mineral Processing. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, volume 36, páginas 21-38, 2002.
- (112) SOMASUNDARAN P., T. KUNJAPPU J. T., KUMAR C. V., TURRO N. J., BARTONG J. K. Excited-State Resonance Raman Spectroscopy as a Probe of Alumina-Sodium Dodecyl Sulfate Hemimicelles. *Langmuir*, volume 5, páginas 215-218, 1989.
- (113) PAPIKE J. J., APLEMAN D. E., CLARK J. R. Crystal-Chemical Characterization of Clinopyroxenes Based on Eight New Structure Refinements. In: PAPIKE J. J. Pyroxenes and Amphiboles: Crystal Chemistry and Phase Petrology. Menasha, USA, Mineralogical Society of America, 1969. Especial Paper Number Two, Part 1, páginas 31-50.
- (114) BRANTLEY S. L., MELLOTT N. P. Surface Area and Porosity of Primary Silicate Minerals. *American Mineralogist*, volume 85, páginas 1767-1783, 2000.
- (115) E. S. ILTON, C. O. MOSES, C. D. R. VEBLEN Using X-ray Photoelectron Spectroscopy to Discriminate Among Different Sorption Sites of Micas : With Implications for Heterogeneous Reduction of Chromate at the Mica-Water Interface.
Geochimica et Cosmochimica Acta, volume 64, número. 8, páginas. 1437-1450, 2000.
- (116) HIROSHI T. A Direct Measurement of the Ion-Exchange Capacity of Muscovite

Mica Using a Mettler Ultramicrobalance. *Journal of Colloid and Interface Science*, volume 245, páginas 81-85, 2002.

(117) WALTERMO A., SJOBERG M., ANHEDE B., CLAESSION P. M. Adsorption of an Ethoxylated Amine Surfactant on Mica and its Effect on the Surface Forces. *Journal of Colloid and Interface Science*, volume 156, páginas 365-376, 1993.

(118) BROVELLI D., CASERI W. R., HAHNER G. Self-Assembled Monolayers of Alkylammonium Ions on Mica: Direct Determination of the Orientation of the Alkyl Chains. *Journal of Colloid and Interface Science*, volume 216, páginas 418-423, 1999.

(119) YARAR B., KAOMA J. Estimation of the Critical Surface Tension of Wetting of Hydrophobic Solids by Flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng. Asp.* volume 11, páginas 429-436, 1984.

(120) BANKS M. K., McDANIEL W. T., SALES P. N. A Method for Concentration of North Carolina Spodumene Ores. *Transactions AIME*, Littleton, páginas 181-186, 1953.

(121) CHOI H.S., WHANG, K.U., 1963. Surface Properties and Flotability of Zircon. *CIM Bulletin*, número 56, páginas 466-468, 1963. Apud: KWANG S. M., FUERSTENAU, D. W. Surface Crystal Chemistry in Selective Flotation of Spodumene ($\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$) from other Aluminosilicates. *International Journal of Mineral Processing*, volume 72, páginas 11-24, 2003.

(122) SANTANA NETO G. A. *Estudo de Aspectos Fundamentais da Flotação de Petalita e Minerais Associados*. Escola de Engenharia da UFMG, 1987, 128 páginas. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

(123) ZHENG X. P., Lin H. K. Effect of Mineralogical Properties of Sintetic Mica on its Floatability. *SME Annual Meeting*, Minerals and Metallurgical Processing, páginas 20-25, 1994.

(124) BIRGITTA E. K., PETER S. Kinetics of Muscovite, Phlogopite, and Biotite Dissolution and Alteration at pH 1-4, Room Temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, volume 60, número 3, páginas 367-385, 1996.

(125) NICKEL E. Experimental Dissolution of Light and Heavy Minerals in Comparison with Weathering and Intrastratal solution. *Contrib.Sediment.*, volume 1, páginas1-68, 1973. Apud: BIRGITTA E. K., PETER S. Kinetics of Muscovite, Phlogopite, and Biotite Dissolution and Alteration at pH 1-4, Room Temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, volume 60, número 3, páginas 367-385, 1996.

(126) AZEVEDO FILHO, J. B., LIMA R.F.S. Microflotação de Feldspato Potássico com Oleato de Sódio. *XVI Congresso de Iniciação Científica*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.

(127) HELBIG C., BALDAUF H., MAHNKE J., STOCKELHUBER K. W., SCHULZE H. J. Investigation of Langmuir Monofilms and Flotation Experiments with Anionic/Cationic Collector Mixtures. *International Journal of Mineral Processing*, volume 53, número 3, páginas 135-144, 1998

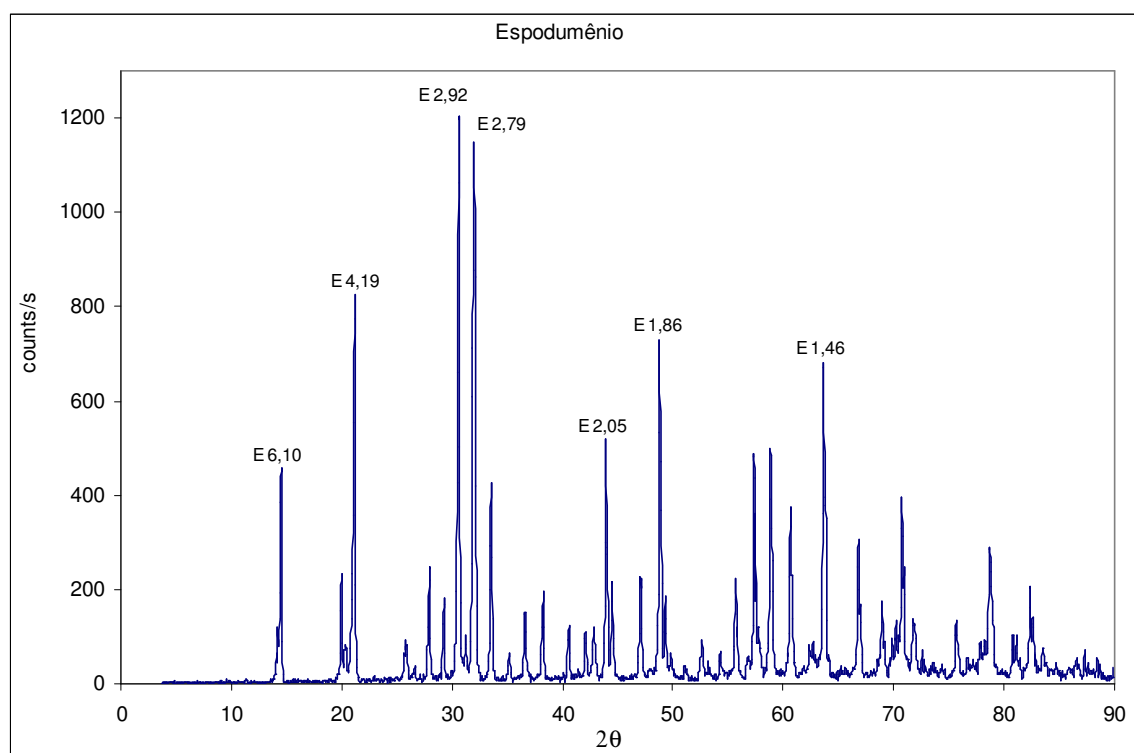
(128) KOSMULSKI M., ACZKA E. M., JANUSZ W. A., ROSENHOLM J. B. Multiinstrument Study of the Electrophoretic Mobility of Quartz. *Journal of Colloid and Interface Science*, volume 250, páginas 99-103, 2002.

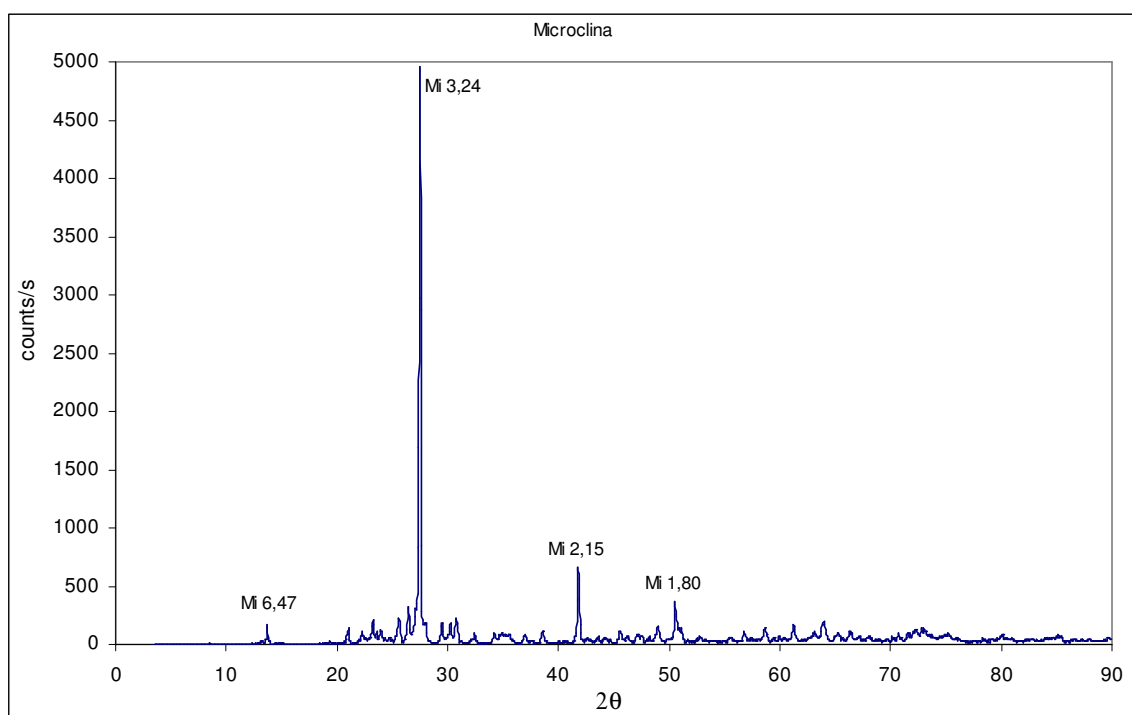
(129) REIS R. G. O Pioneirismo da CBL com o “Petróleo do Futuro”. *Brasil Mineral*, número 234, páginas 34-39, 2004.

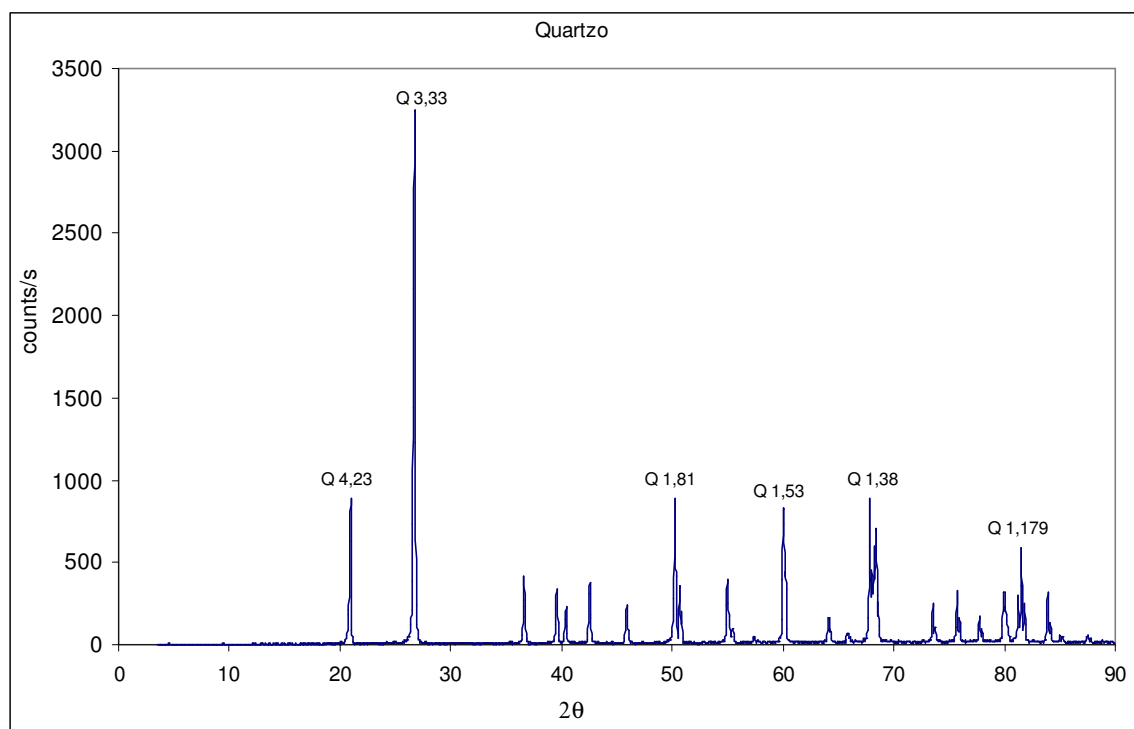
ANEXOS

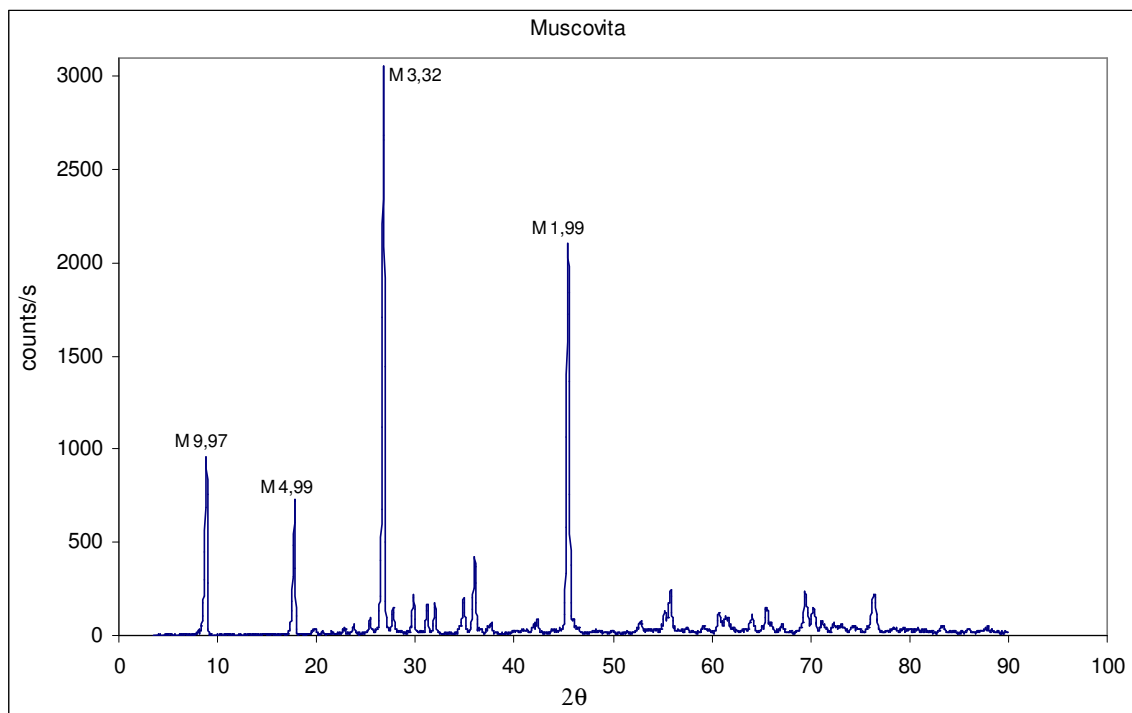
I. Espectros de Difração de Raios-X

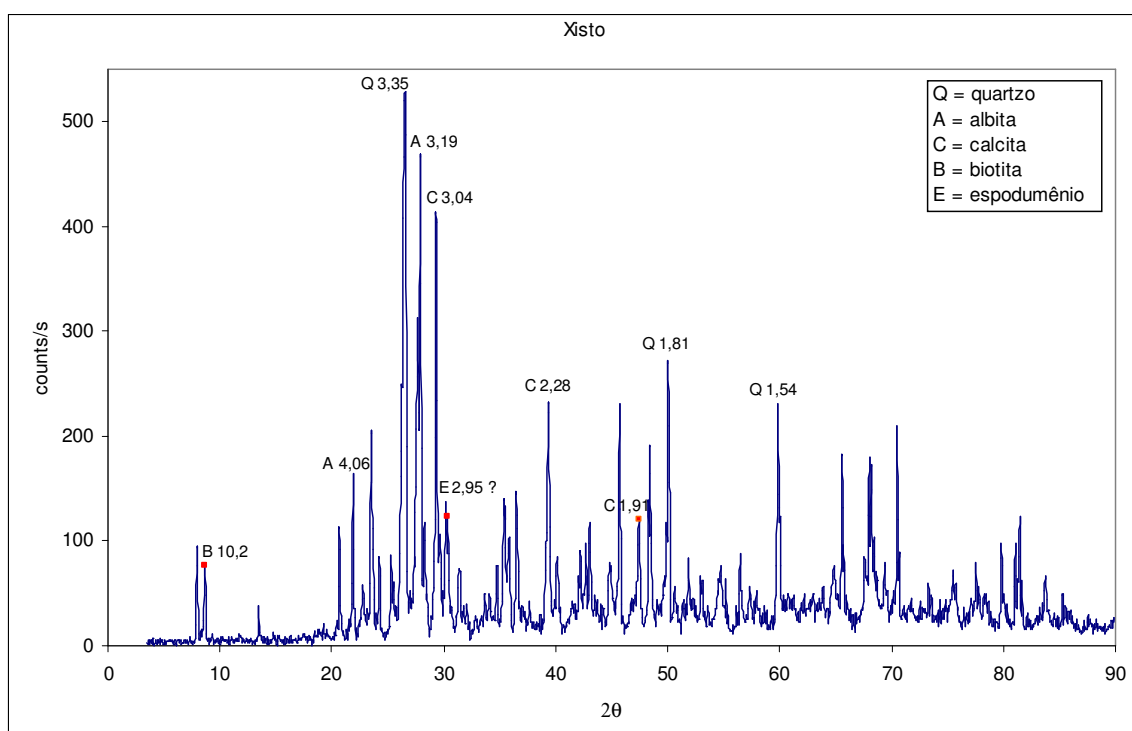
As amostras foram submetidas a análises por difratometria de raios-X realizadas em um Difratorômetro Philips, modelo PW1710, utilizando radiação CuK α e cristal monocromador de grafita, velocidade de varredura 0,06°2 θ /s, tempo de contagem 1s, intervalo de varredura de 3,5° até 90° 2 θ . Os espectros são mostrados nas próximas páginas.











II. Resultados de Área Superficial Específica - Picnometria a Gás

Área superficial específica - Muscovita (-300+106µm)

Quantachrome Corporation NOVA Enhanced Data Reduction Software Ver. 2.13 File Name = hm05b06.dat			
Instrument	= NOVA-1200 Ver. 5.25	User Setup	= 1
User ID	= Joao		
Comments	= 2h no vacuo a 200C.		
Sample ID	= HM052006	Sample Cell Number	= 4
Sample Weight	= 4.6689 g	Sample Volume	= 1.6268 cc
Sample Density	= 2.8700 g/cc		
Po Type	= Calculate	Po	= 701.07 mm Hg
Adsorbate	= Nitrogen	Bath Temperature	= 77.40 deg K
Adsorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg	Desorption Tolerance	= 0.0000 mm Hg
Adsorption Equil Time	= 60 sec	Desorption Equil Time	= 0 sec
Adsorption Dwell Time	= 180 sec	Desorption Dwell Time	= 0 sec
Analysis Start Time	= Wed Jan 18 15:45:24 2006	Elapsed Time	= 27.28 Minutes.
Multi Point BET (Adsorption)			
P/Po	BET Transform [1/{W[Po/P - 1]}]		
0.046583	102.752853		
0.098362	214.892012		
0.149766	328.902084		
	Slope	=	2191.698078
	Intercept	=	0.208814
	Correlation Coefficient	=	0.999976
	BET C	=	10496.932721
	Total Surface Area in Cell	=	7.4180 m ²
	Specific Surface Area	=	1.5888 m ² /g

Área superficial específica - Muscovita (-37µm)

Para: Paulo Viana / Armando Corrêa de Araujo. Tel: (31) 3238 1770 Email: pviana@demin.ufmg.br Nº. de páginas, incluindo esta: 01			
RESULTADO DE ANÁLISE			
Procedência da amostra: DEMIN.			
Serviço solicitado: BET de 04 amostras.			
A seguir são apresentados os resultados para as amostras enviadas. As análises de área superficial específica BET foram realizadas utilizando-se o equipamento Quantachrome NOVA 1200.			
AMOSTRA	BET C	Multi Point BET (m ² /g)	Single Point BET (m ² /g)
Muscovita (HM415/2005)	884,0	7,05	6,97

Área superficial específica - Microclina (-300+106µm)

Quantachrome Corporation NOVA Enhanced Data Reduction Software Ver. 2.13 File Name = hm06c06.dat				Quantachrome Corporation NOVA Enhanced Data Reduction Software Ver. 2.13 File Name = hm06a06.dat			
Instrument	= NOVA-1200 Ver. 5.25	User Setup	= 1	Instrument	= NOVA-1200 Ver. 5.25	User Setup	= 1
User ID	= Joao			User ID	= Joao		
Comments	= 2h no vacuo a 200C.			Comments	= 2h no vacuo a 200C.		
Sample ID	= HM0606	Sample Cell Number	= 3	Sample ID	= HM062006	Sample Cell Number	= 30
Sample Weight	= 9.7738 g	Sample Volume	= 3.8480 cc	Sample Weight	= 23.7547 g	Sample Volume	= 9.3522 cc
Sample Density	= 2.5400 g/cc			Sample Density	= 2.5400 g/cc		
Po Type	= Calculate	Po	= 699.68 mm Hg	Po Type	= Calculate	Po	= 700.63 mm Hg
Adsorbate	= Nitrogen	Bath Temperature	= 77.40 deg K	Adsorbate	= Nitrogen	Bath Temperature	= 77.40 deg K
Adsorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg	Desorption Tolerance	= 0.0000 mm Hg	Adsorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg	Desorption Tolerance	= 0.0000 mm Hg
Adsorption Equil Time	= 60 sec	Desorption Equil Time	= 0 sec	Adsorption Equil Time	= 60 sec	Desorption Equil Time	= 0 sec
Adsorption Dwell Time	= 180 sec	Desorption Dwell Time	= 0 sec	Adsorption Dwell Time	= 180 sec	Desorption Dwell Time	= 0 sec
Analysis Start Time	= Wed Feb 08 13:21:25 2006	Elapsed Time	= 24.97 Minutes	Analysis Start Time	= Thu Jan 19 13:53:51 2006	Elapsed Time	= 29.22 Minutes
Multi Point BET (Adsorption)				Multi Point BET (Adsorption)			
	P/Po	BET Transform [1/(W(Po/P - 1))]			P/Po	BET Transform [1/(W(Po/P - 1))]	
	0.100146	4302.161743			0.068250	-1170.637692	
	0.152449	5765.677140			0.111463	-2765.231417	
	0.205750	9693.661623			0.151935	-15621.517205	
	0.257379	15313.165450			0.199697	33374.081409	
	0.308096	25428.728368			0.250765	22834.807750	
	0.358997	46726.764545			0.303970	33709.595801	
					0.357589	66342.308478	
	Slope	= 152103.942420			Slope	= 235361.083519	
	Intercept	= -17183.626380			Intercept	= -29011.454837	
	Correlation Coefficient	= 0.916277			Correlation Coefficient	= 0.873125	
	BET C	= -7.851679			BET C	= -7.112695	
	Total Surface Area in Cell	= 0.2523 m ²			Total Surface Area in Cell	= 0.4009 m ²	
	Specific Surface Area	= 0.0258 m ² /g			Specific Surface Area	= 0.0169 m ² /g	

Considerada a média aritmética entre 0,0258m²/g e 0,0169m²/g que é 0,0214m²/g

Área superficial específica - Microclina (-37µm)

Para: Paulo Viana / Armando Corrêa de Araujo.
Tel: (31) 3238 1770
Email: pviana@demin.ufmg.br
Nº. de páginas, incluindo esta: 01



RESULTADO DE ANÁLISE

Procedência da amostra: DEMIN.
Serviço solicitado: BET de 04 amostras.

A seguir são apresentados os resultados para as amostras enviadas. As análises de área superficial específica BET foram realizadas utilizando-se o equipamento Quantachrome NOVA 1200.

AMOSTRA	BET C	Multi Point BET (m ² /g)	Single Point BET (m ² /g)
Microclina (HM412/2005)	881,9	1,33	1,32

Área superficial específica - Quartzo (-37 μ m)

Para: Paulo Viana / Armando Corrêa de Araujo.
 Tel: (31) 3238 1770
 Email: pviana@demin.ufmg.br
 N°. de páginas, incluindo esta: 01



RESULTADO DE ANÁLISE

Procedência da amostra: DEMIN.
 Serviço solicitado: BET de 04 amostras.

A seguir são apresentados os resultados para as amostras enviadas. As análises de área superficial específica BET foram realizadas utilizando-se o equipamento Quantachrome NOVA 1200.

AMOSTRA	BET C	Multi Point BET (m ² /g)	Single Point BET (m ² /g)
Quartzo (HM414/2005)	-59,2	0,57	0,59

III. Resultados de Granulometria e Cálculo de áreas Superficiais Específicas

Cálculo de área superficial específica para o quartzo (-300+106 μ m)								
Abertura (μ m)	Quartzo massa (g)	densidade (g/cm ³)	volume (cm ³)	área (cm ²)	área específica (cm ² /g)	abertura média (cm)	área específica ponderada (cm ² /g)	
297	0,00							Cubo
212	0,45	2,66	1,563E-05	3,750E-03	90,23	0,0250	118,06	
150	0,32	2,66	5,640E-06	1,901E-03	126,72	0,0178		
106	0,16	2,66	2,000E-06	9,526E-04	179,02	0,0126		
		2,66	6,542E-05	1,963E-03	11,28	0,0250		Esfera
		2,66	2,361E-05	9,949E-04	15,84	0,0178		14,76
		2,66	8,375E-06	4,985E-04	22,38	0,0126		
							66,41	Média
Cálculo de área superficial específica para a microclina (-300+106 μ m)								
Abertura (μ m)	Microclina massa (g)	densidade (g/cm ³)	volume (cm ³)	área (cm ²)	área específica (cm ² /g)	abertura média (cm)	área específica ponderada (cm ² /g)	
297	0,00							
212	0,44	2,54	5,86E-06	2,19E-03	147,0	0,0250	201,53	
150	0,30	2,54	2,11E-06	1,11E-03	206,4	0,0178		
106	0,25	2,54	7,50E-07	5,56E-04	291,6	0,0126		

A área da microclina foi calculada considerando-se sua forma física aparente observada em lupa, próxima de um paralelepípedo, porém para efeito de cálculo de massas a para uso nos testes de potencial zeta foi considerado o resultado da área medida usando-se BET. A área do quartzo foi estimada como sendo a área média das formas geométricas cúbica e esférica.

Cálculo da área superficial específica do espodumênio. Foram considerados os parâmetros de comprimento da célula unitária do espodumênio para definição das formas geométricas.

O valor calculado para o material entre 300 μ m e 106 μ m foi de 0,1143m²/g.

Média geométrica (μ m)	Abertura (μ m)	A/1000	% Acumulada	Densidade (g/cm ³)	Volume (cm ³)	Area (cm ²)	Área específica (cm ² /g)	Área específica ponderada (cm ² /g)
88,5664	74	0,088566	1,21	3,2	4,87E-10	3,84E-06	2466,44	2982,67
126,0952	106	0,126095	17,02	3,2	1,41E-09	7,79E-06	1732,37	29490,62
178,3255	150	0,178326	29,49	3,2	3,92E-09	1,54E-05	1230,79	36294,04
250,9263	212	0,250926	52,28	3,2	1,11E-08	3,09E-05	870,30	45498,53
	297	0	100,00					114265,86
								1142,66

Tabela auxiliar de cálculo da área superficial específica do material -300 μ m +106 μ m.

a	b	c		
9,463	8,392	5,218		
1,128	1,000	0,621783		
0,000999	0,00088566	0,000551	4,8709E-10	3,84441E-06
0,001422	0,00126095	0,000784	1,4057E-09	7,79272E-06
0,002011	0,00178326	0,001109	3,976E-09	1,55854E-05
0,002829	0,00250926	0,00156	1,1077E-08	3,08592E-05

O valor calculado para o material abaixo de 37 μ m foi de 2,13m²/g. Considerou-se a média ponderada das áreas superficiais em função da distribuição granulométrica.

Média geométrica (μ m)	Abertura (μ m)	A/1000	% Acumulada	% Simples	Densidade (g/cm ³)	Volume (cm ³)	Area (cm ²)	Área específica (cm ² /g)	
0,497494	0,45	0,000497	0,45	0,45	3,2	8,63E-17	1,21E-10	439088,63	197589,9
0,597913	0,55	0,000598	0,69	0,24	3,2	1,5E-16	1,75E-10	365343,83	87682,52
0,698212	0,65	0,000698	0,94	0,25	3,2	2,39E-16	2,39E-10	312861,76	78215,44
0,821584	0,75	0,000822	1,20	0,26	3,2	3,89E-16	3,31E-10	265881,37	69129,16
0,994987	0,90	0,000995	1,61	0,41	3,2	6,91E-16	4,85E-10	219544,32	90013,17
1,195826	1,10	0,001196	2,16	0,55	3,2	1,2E-15	7,01E-10	182671,91	100469,6
1,419507	1,30	0,001420	2,71	0,55	3,2	2,01E-15	9,88E-10	153887,12	84637,92
1,693369	1,55	0,001693	3,40	0,69	3,2	3,4E-15	1,41E-09	128999,52	89009,67
1,994367	1,85	0,001994	4,21	0,81	3,2	5,56E-15	1,95E-09	109530,41	88719,63
2,318405	2,15	0,002318	4,99	0,78	3,2	8,74E-15	2,63E-09	94221,62	73492,86
2,738613	2,50	0,002739	5,86	0,87	3,2	1,44E-14	3,68E-09	79764,41	69395,04
3,354102	3,00	0,003354	7,06	1,20	3,2	2,65E-14	5,51E-09	65127,37	78152,84
4,107919	3,75	0,004108	8,78	1,72	3,2	4,86E-14	8,27E-09	53176,27	91463,19
4,860556	4,50	0,004861	10,44	1,66	3,2	8,05E-14	1,16E-08	44942,15	74603,98
5,728220	5,25	0,005728	12,06	1,62	3,2	1,32E-13	1,61E-08	38134,68	61778,19
6,846532	6,25	0,006847	14,17	2,11	3,2	2,25E-13	2,3E-08	31905,76	67321,16
8,215838	7,50	0,008216	16,76	2,59	3,2	3,89E-13	3,31E-08	26588,14	68863,28
9,721111	9,00	0,009721	19,86	3,10	3,2	6,44E-13	4,63E-08	22471,08	69660,34
11,456439	10,50	0,011456	22,99	3,13	3,2	1,05E-12	6,43E-08	19067,34	59680,78
13,693064	12,50	0,013693	27,13	4,14	3,2	1,8E-12	9,19E-08	15952,88	66044,93
16,431677	15,00	0,016432	32,17	5,04	3,2	3,11E-12	1,32E-07	13294,07	67002,11
19,672316	18,00	0,019672	38,11	5,94	3,2	5,34E-12	1,9E-07	11104,12	65958,5
23,414739	21,50	0,023415	44,86	6,75	3,2	9E-12	2,69E-07	9329,33	62972,98
27,888170	25,50	0,027888	52,22	7,36	3,2	1,52E-11	3,81E-07	7832,85	57649,77
33,365401	30,50	0,033365	60,54	8,32	3,2	2,6E-11	5,46E-07	6547,02	54471,18
39,846581	36,50	0,039847	68,94	8,40	3,2	4,44E-11	7,78E-07	5482,12	46049,83
47,331279	43,50	0,047331	76,73	7,79	3,2	7,43E-11	1,1E-06	4615,21	35952,49
56,278326	51,50	0,056278	83,76	7,03	3,2	1,25E-10	1,55E-06	3881,49	27286,88
67,232804	61,50	0,067233	90,76	7,00	3,2	2,13E-10	2,22E-06	3249,07	22743,46
80,195075	73,50	0,080195	96,87	6,11	3,2	3,62E-10	3,15E-06	2723,91	16643,07
93,541435	87,50	0,093541	100,00	3,13	3,2	5,74E-10	4,29E-06	2335,26	7309,373
	100,00		100,00	0,00					2129963
									21299,63

Tabela auxiliar de cálculo da área superficial específica do material abaixo de 37 μ m.

a	b	c		
9,463	8,392	5,218		
1,128	1,000	0,62178265		
5,6098E-06	4,9749E-06	3,0933E-06	8,6331E-17	1,2130E-10
6,7422E-06	5,9791E-06	3,7177E-06	1,4987E-16	1,7521E-10
7,8732E-06	6,9821E-06	4,3414E-06	2,3865E-16	2,3893E-10
9,2644E-06	8,2158E-06	5,1085E-06	3,8883E-16	3,3082E-10
1,1220E-05	9,9499E-06	6,1867E-06	6,9064E-16	4,8521E-10
1,3484E-05	1,1958E-05	7,4354E-06	1,1990E-15	7,0085E-10
1,6007E-05	1,4195E-05	8,8262E-06	2,0055E-15	9,8757E-10
1,9095E-05	1,6934E-05	1,0529E-05	3,4045E-15	1,4054E-09
2,2489E-05	1,9944E-05	1,2401E-05	5,5618E-15	1,9494E-09
2,6143E-05	2,3184E-05	1,4415E-05	8,7371E-15	2,6343E-09
3,0881E-05	2,7386E-05	1,7028E-05	1,4401E-14	3,6758E-09
3,7822E-05	3,3541E-05	2,0855E-05	2,6456E-14	5,5137E-09
4,6322E-05	4,1079E-05	2,5542E-05	4,8604E-14	8,2706E-09
5,4809E-05	4,8606E-05	3,0222E-05	8,0512E-14	1,1579E-08
6,4593E-05	5,7282E-05	3,5617E-05	1,3178E-13	1,6082E-08
7,7203E-05	6,8465E-05	4,2571E-05	2,2502E-13	2,2974E-08
9,2644E-05	8,2158E-05	5,1085E-05	3,8883E-13	3,3082E-08
1,0962E-04	9,7211E-05	6,0444E-05	6,4409E-13	4,6315E-08
1,2919E-04	1,1456E-04	7,1234E-05	1,0543E-12	6,4327E-08
1,5441E-04	1,3693E-04	8,5141E-05	1,8001E-12	9,1895E-08
1,8529E-04	1,6432E-04	1,0217E-04	3,1106E-12	1,3233E-07
2,2183E-04	1,9672E-04	1,2232E-04	5,3379E-12	1,8967E-07
2,6403E-04	2,3415E-04	1,4559E-04	9,0006E-12	2,6870E-07
3,1447E-04	2,7888E-04	1,7340E-04	1,5208E-11	3,8118E-07
3,7624E-04	3,3365E-04	2,0746E-04	2,6043E-11	5,4561E-07
4,4932E-04	3,9847E-04	2,4776E-04	4,4358E-11	7,7817E-07
5,3372E-04	4,7331E-04	2,9430E-04	7,4344E-11	1,0980E-06
6,3461E-04	5,6278E-04	3,4993E-04	1,2498E-10	1,5523E-06
7,5813E-04	6,7233E-04	4,1804E-04	2,1308E-10	2,2154E-06
9,0430E-04	8,0195E-04	4,9864E-04	3,6161E-10	3,1520E-06
1,0548E-03	9,3541E-04	5,8162E-04	5,7387E-10	4,2884E-06

IV. Resultados de Densidade dos Minerais - Picnometria a Gás

Para: Paulo Viana / Armando Corrêa de Araujo.
 Tel: (31) 3238 1770
 Email: pviana@demin.ufmg.br
 N°. de páginas, incluindo esta: 01



RESULTADO DE ANÁLISE

Procedência da amostra: DEMIN.
Serviço solicitado: Picnometria a gás He.

A seguir são apresentados os resultados das análises para as amostras enviadas. As análises de picnometria a gás Hélio foram realizadas por meio do Stereopycnometer Quantachrome SPY-3.

Tabela I – Análises de picnometria a gás He.

AMOSTRA	Densidade real (g/cm ³)
Espodumênio (HM371/2005)	3,20
Microclina (HM372/2005)	2,54
Muscovita (HM373/2005)	2,87
Quartzo (HM374/2005)	2,66

Belo Horizonte, 25 de Outubro de 2005.

V. Testes de Microflotação - Planilhas

Resultados dos testes de microflotação com acetato de dodecilamina $1 \times 10^{-4} \text{M}$.

Quartzo		Microclina		Espodumênio		Muscovita	
pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)
1,37	2,15	1,36	38,89	1,35	2,60	1,38	31,39
2,03	5,50	2,10	73,95	2,11	2,77	2,46	84,87
2,64	4,53	2,63	86,56	2,63	4,40	3,96	89,87
3,29	9,44	3,28	96,00	3,28	2,84	4,98	94,15
3,89	35,81	3,89	96,96	3,88	5,89	7,18	97,84
4,49	89,89	5,53	96,38	4,48	6,50	9,18	98,04
5,51	96,02	7,09	96,00	5,34	6,25	10,30	96,48
7,15	96,03	8,31	96,57	5,86	12,75	12,40	60,24
8,47	97,64	10,12	97,54	6,45	48,12	11,33	88,80
10,18	97,70	11,64	97,95	7,18	86,18	12,70	11,00
11,63	98,32	12,48	18,61	8,22	98,22	-	-
12,48	69,82	-	-	10,13	97,63	-	-
-	-	-	-	11,65	97,39	-	-
-	-	-	-	12,48	82,03	-	-
-	-	-	-	4,94	10,29	-	-

Resultados dos testes de microflotação com acetato de dodecilamina $1 \times 10^{-5} \text{M}$.

Quartzo		Microclina		Espodumênio		Muscovita	
pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)
1,96	0,50	1,94	0,60	1,92	0,40	1,73	4,83
3,04	2,40	3,02	5,53	3,02	2,39	3,07	5,73
4,05	5,22	4,08	6,07	4,05	2,48	5,00	11,56
5,11	4,51	5,09	4,04	5,14	2,66	7,01	20,23
6,00	8,03	5,98	4,19	6,02	4,66	8,90	21,47
7,14	7,08	7,14	4,36	7,15	3,81	9,00	23,07
8,04	6,93	8,03	8,00	8,04	3,32	10,01	14,11
9,08	43,55	9,03	10,69	9,08	6,92	10,99	16,19
10,09	95,90	10,09	46,76	10,07	14,86	12,45	9,89
11,04	97,16	10,60	42,47	11,02	10,55	-	-
11,48	62,44	10,79	31,13	11,48	2,92	-	-
12,01	2,33	11,04	27,00	12,08	2,33	-	-
-	-	11,45	8,05	-	-	-	-
-	-	12,06	5,20	-	-	-	-

Resultados dos testes de microflotação com acetato de octilamina $5 \times 10^{-3} \text{M}$.

Quartzo		Microclina		Espodumênio		Muscovita	
pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)
1,12	-	1,12	23,70	1,12	-	1,12	77,70
2,00	0,10	2,00	61,47	2,00	-	2,00	88,43
3,00	3,98	3,00	83,74	3,00	-	3,00	95,03
4,00	17,18	4,00	94,55	4,00	0,10	4,00	98,46
5,00	99,00	5,00	97,68	5,00	7,47	5,00	96,24
6,00	95,70	6,00	97,01	6,00	20,20	6,00	96,21
7,00	-	7,00	-	7,00	75,98	7,00	-
8,00	-	8,00	-	8,00	88,17	8,00	-
9,00	-	9,00	-	9,00	97,55	9,00	-

Resultados dos testes de microflotação de quartzo com amina em pH 5,0.

Concentração (M)	Flotabilidade (%)		
	Tamanho da cadeia		
	C8	C12	C16
5×10^{-7}	-	-	2,10
1×10^{-6}	-	-	5,29
5×10^{-6}	-	2,00	32,60
1×10^{-5}	-	4,00	73,72
2×10^{-5}	-	15,20	96,89
$3,5 \times 10^{-5}$	-	35,80	-
5×10^{-5}	-	79,19	95,74
1×10^{-4}	2,48	99,08	95,37
2×10^{-4}	6,14	97,56	-
$2,5 \times 10^{-4}$	-	-	96,00
5×10^{-4}	31,78	98,59	98,45
1×10^{-3}	70,67	99,29	-
2×10^{-3}	99,60	-	-
5×10^{-3}	98,51	-	-
1×10^{-2}	99,60	-	-

Resultados dos testes de microflotação de microclina com amina em pH 5,0.

Concentração (M)	Flotabilidade (%)		
	Tamanho da cadeia		
	C8	C12	C16
5×10^{-7}	-	-	1,41
1×10^{-6}	-	-	1,52
5×10^{-6}	-	1,00	12,12
1×10^{-5}	-	3,00	59,08
2×10^{-5}	-	22,19	97,78
5×10^{-5}	1,01	88,51	97,25
1×10^{-4}	3,69	99,10	95,33
2×10^{-4}	12,31	99,40	-
$2,5 \times 10^{-4}$	-	-	95,36
5×10^{-4}	56,38	99,90	97,24
1×10^{-3}	87,77	99,60	-
2×10^{-3}	99,90	-	-
5×10^{-3}	99,00	-	-
1×10^{-2}	99,60	-	-

Resultados dos testes de microflotação de espodumênio com amina em pH 5,0.

Concentração (M)	Flotabilidade (%)		
	Tamanho da cadeia		
	C8	C12	C16
5×10^{-7}	-	-	-
1×10^{-6}	-	-	0,40
5×10^{-6}	-	0,50	1,29
1×10^{-5}	-	2,66	8,96
2×10^{-5}	-	1,42	79,54
5×10^{-5}	-	1,56	96,03
1×10^{-4}	-	9,93	95,20
2×10^{-4}	2,67	59,51	-
$2,5 \times 10^{-4}$	-	-	96,30
5×10^{-4}	1,89	98,97	98,20
1×10^{-3}	-	99,09	-
2×10^{-3}	4,79	-	-
5×10^{-3}	7,47	-	-
1×10^{-2}	35,31	-	-
2×10^{-2}	68,06	-	-
5×10^{-2}	98,69	-	-
1×10^{-1}	97,60	-	-

Resultados dos testes de microflotação de muscovita com amina em pH 5,0.

Concentração (M)	Flotabilidade (%)		
	Tamanho da cadeia		
	C8	C12	C16
2×10^{-6}	-	-	6
5×10^{-6}	-	5,3	8,6
1×10^{-5}	-	9	15
2×10^{-5}	4,9	22	29,4
5×10^{-5}	10,8	54,6	84,2
1×10^{-4}	62	92,6	97,7
2×10^{-4}	85,1	95,6	-
5×10^{-4}	91,5	99,6	-
1×10^{-3}	89,9	-	-
$2,5 \times 10^{-3}$	96,7	-	-
5×10^{-3}	96,2	-	-

Resultados dos testes de microflotação com dodecilsulfonato de sódio 1×10^{-4} M.

Quartzo		Microclina		Espodumênio		Muscovita	
pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)
0,95	0,70	0,95	2,94	0,92	53,42	1,78	12,30
1,58	3,24	1,58	6,73	1,57	79,62	2,00	10,60
2,50	4,21	2,49	3,87	1,86	63,73	2,82	12,20
3,49	4,92	3,53	3,19	2,08	56,32	4,33	11,66
3,93	2,70	3,98	6,12	2,10	48,70	5,02	17,00
5,44	3,03	5,42	8,68	2,26	34,30	7,23	13,10
6,50	3,89	6,51	5,56	2,44	5,26	8,50	11,11
7,44	4,92	7,51	6,11	3,39	2,90	10,54	13,36
8,55	3,91	8,52	7,20	3,99	0,71	12,48	11,78
9,42	5,39	9,48	5,90	5,44	4,50	-	-
10,61	3,88	10,63	6,33	6,50	4,19	-	-
11,67	3,81	11,65	6,81	7,49	5,71	-	-
12,51	1,93	12,49	5,41	8,54	4,28	-	-
-	-	-	-	9,50	3,47	-	-
-	-	-	-	10,60	4,14	-	-
-	-	-	-	11,65	5,80	-	-
-	-	-	-	12,46	2,29	-	-

Resultados dos testes de microflotação com dodecilsulfonato de sódio $1 \times 10^{-3} \text{M}$.

Quartzo		Microclina		Espodumênio		Muscovita	
pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)
0,94	0,61	0,94	2,88	1,03	52,69	0,96	11,44
1,58	1,89	1,62	5,62	1,20	59,50	1,77	16,67
2,02	2,78	1,85	2,64	1,39	97,42	1,99	16,98
5,12	1,99	2,06	4,90	1,63	98,86	2,93	14,72
-	-	4,54	5,23	1,84	99,50	5,28	12,18
-	-	5,43	5,11	2,52	80,30	5,97	19,62
-	-	-	-	3,04	69,28	6,08	18,23
-	-	-	-	3,40	55,68	-	-
-	-	-	-	4,14	29,01	-	-
-	-	-	-	5,00	3,22	-	-

Resultados dos testes de microflotação de espodumênio com sulfonato em pH 1,85.

Concentração (M)	Flotabilidade (%)		
	Tamanho da cadeia		
	C8	C12	C16
1×10^{-6}	-	0,10	0,20
2×10^{-6}	-	-	3,40
5×10^{-6}	-	-	12,90
1×10^{-5}	-	2,50	43,50
2×10^{-5}	-	6,40	86,10
5×10^{-5}	0,50	32,90	98,30
1×10^{-4}	1,10	75,80	98,00
5×10^{-4}	15,96	98,00	-
1×10^{-3}	31,99	99,50	-
2×10^{-3}	44,32	-	-
5×10^{-3}	61,59	-	-
1×10^{-2}	73,35	-	-
2×10^{-2}	79,48	-	-
5×10^{-2}	70,06	-	-
1×10^{-1}	3,20	-	-

Resultados dos testes de microflotação com hexadecilsulfonato de sódio $5 \times 10^{-4} \text{M}$.

Quartzo		Microclina		Espodumênio		Muscovita	
pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)
0,82	6,60	0,82	2,00	0,82	98,30	0,82	5,40
3,11	1,40	3,11	4,90	2,00	96,33	3,11	4,10
5,04	2,10	5,04	6,80	3,11	61,10	5,04	7,00
-	-	-	-	5,04	22,60	-	-

Flotação de espodumênio com oleato de sódio $1 \times 10^{-4} \text{M}$ em pH 8,0 variando o tempo de condicionamento e de coleta.

Tempo Condicionamento (minutos)	Tempo Flotação (minutos)	pH	Flotabilidade (%)
5	1	7,92	63,98
10	1	8,02	83,55
20	1	8,02	88,05
30	1	7,99	89,20
5	5	8,02	82,00
30	5	8,00	100,00
10	5	8,00	95,00

Resultados dos testes de microflotação com oleato de sódio $1 \times 10^{-4} \text{M}$.

Microclina		Espodumênio		Muscovita	
pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)
2,38	4,75	1,82	3,95	2,04	34,64
2,64	7,91	2,07	3,23	3,00	25,66
3,45	4,91	2,54	3,31	4,12	19,96
3,90	2,88	3,02	4,16	5,07	30,14
4,50	3,71	3,53	4,59	5,58	35,14
4,66	2,88	3,76	9,07	5,96	37,14
5,41	2,33	4,30	14,11	7,29	40,04
5,66	5,34	4,67	9,57	8,03	33,47
6,36	10,81	5,24	31,40	9,88	39,33
6,58	14,49	5,71	62,67	9,05	34,29
7,37	21,16	6,15	84,65	11,00	38,80
7,45	24,63	6,64	97,97	-	-
8,10	40,88	7,06	99,21	-	-
8,43	48,88	7,49	98,53	-	-
9,01	37,44	8,07	94,50	-	-
9,28	36,59	8,61	50,73	-	-
9,38	36,33	9,01	26,03	-	-
9,92	25,27	9,99	40,24	-	-
10,71	20,77	10,24	60,83	-	-
11,42	10,90	10,51	34,42	-	-
11,19	15,57	10,53	59,20	-	-
-	-	10,54	36,16	-	-
-	-	11,55	10,11	-	-
-	-	12,21	3,57	-	-

Resultados dos testes de microflotação com oleato de sódio $1 \times 10^{-3} \text{M}$.

Quartzo		Espodumênio	
pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)
2,45	4,63	1,82	3,95
3,44	3,78	2,88	5,12
4,42	2,73	3,24	17,45
5,45	2,78	3,51	27,48
6,43	2,30	3,68	63,20
7,54	3,05	3,81	66,27
8,78	3,76	3,94	61,96
10,07	3,33	4,00	35,20
11,52	3,96	4,12	29,09
-	-	4,52	47,6
-	-	5,01	64,81
-	-	5,67	76,25
-	-	5,99	82,77
-	-	6,45	98,71
-	-	7,20	98,57
-	-	8,45	96,92
-	-	8,48	98,07
-	-	8,97	86,44
-	-	9,20	78,47
-	-	9,47	57,13
-	-	9,84	73,50
-	-	10,04	85,87
-	-	10,66	96,20
-	-	11,56	92,59
-	-	12,48	70,50

Resultados dos testes de microflotação com oleato de sódio em pH 7,0.

Concentração (M)	Flotabilidade (%)			
	quartzo	microclina	espodumênio	muscovita
1×10^{-6}	1,24	-	0,11	21,34
2×10^{-6}	-	-	-	-
5×10^{-6}	-	5,18	3,37/5,96	18,90
1×10^{-5}	1,44	-	-	28,97
$1,5 \times 10^{-5}$	-	-	43,15	-
2×10^{-5}	-	9,78	91,53	-
5×10^{-5}	-	15,35/17,53	-	36,61
1×10^{-4}	1,34	19,73	99,21	40,04
2×10^{-4}	-	16,63/17,48	-	36,13
5×10^{-4}	-	15,90	-	-
1×10^{-3}	-	-	98,57	-

Resultados dos testes de microflotação com diaminadioleato $1 \times 10^{-4} \text{M}$.

Quartzo		Microclina		Espodumênio	
pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)
1,67	4,33	1,18	98,28	1,70	1,79
1,85	7,39	1,70	98,29	1,99	0,10
2,02	24,16	2,00	96,38	2,58	34,27
2,42	61,19	2,86	96,80	2,86	90,27
2,86	95,83	3,92	98,51	3,93	97,80
3,92	97,04	5,03	97,84	5,07	97,43
4,97	96,19	6,09	96,51	6,09	96,91
6,04	95,94	7,07	95,06	7,08	97,49
7,05	93,93	8,05	96,31	8,05	94,79
8,05	92,52	9,04	98,05	9,04	98,30
9,04	97,40	10,04	99,28	10,00	99,27
10,03	99,29	11,40	96,12	11,40	58,41
11,39	97,35	11,76	18,94	11,76	2,27
11,78	24,74	12,23	3,16	12,24	0,31
12,22	0,41	-	-	-	-

Resultados dos testes de microflotação com diaminadioleato $1 \times 10^{-5} \text{M}$.

Quartzo		Microclina		Espodumênio	
pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)
1,37	0,71	1,38	56,95	2,02	1,00
2,04	7,38	2,03	93,98	2,57	0,10
2,53	20,85	2,56	97,75	2,99	32,03
3,01	57,73	2,99	97,64	3,54	89,03
4,10	97,90	4,11	99,10	4,08	98,71
5,06	99,30	5,06	98,70	4,99	98,22
6,09	99,70	6,16	98,91	6,10	99,40
6,92	98,81	6,93	99,00	7,05	99,21
8,02	99,70	8,06	99,90	8,18	99,49
10,04	99,90	10,04	86,35	10,01	97,05
11,02	98,59	11,02	26,97	11,00	47,00
11,51	54,99	12,05	7,35	12,06	12,02
12,05	6,96	-	-	-	-

Resultados dos testes de microflotação com diaminadioleato $2,5 \times 10^{-6} \text{M}$.

Quartzo		Microclina		Espodumênio		Muscovita	
pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)	pH	Flotabilidade(%)
1,91	2,93	1,91	27,59	1,91	0,40	1,91	1,64
3,04	16,04	3,04	42,67	3,04	0,30	4,05	3,88
4,05	72,21	4,05	92,81	4,05	51,86	6,25	4,07
5,11	97,89	5,11	97,10	5,11	97,79	8,20	6,69
6,25	95,98	6,25	95,95	6,25	97,44	9,28	13,19
-	-	-	-	-	-	10,13	8,74

Resultados dos testes de microflotação com diaminadioleato em pH 3,5.

Concentração (M)	Flotabilidade (%)		
	Quartzo	Microclina	Espodumênio
1×10^{-7}	0,00	0,00	0,00
2×10^{-7}	-	1,80	-
1×10^{-6}	2,70	10,50	0,90
2×10^{-6}	13,50	42,90	1,40
5×10^{-6}	41,10	94,20	18,30
1×10^{-5}	84,60	98,40	83,80
1×10^{-4}	96,40	98,40	93,90

Resultados dos testes de microflotação com acetato de dodecilamina $1 \times 10^{-4} \text{M}$ em pH 3,0 na presença de amilopectina.

Concentração de amilopectina (mg/L)	Quartzo	Microclina	Espodumênio	Muscovita
	Flotabilidade(%)	Flotabilidade(%)	Flotabilidade(%)	Flotabilidade(%)
0,00	10,65	79,55	2,72	85,83
2,50	-	35,29	-	-
5,00	2,53	19,56	2,69	93,93
25,00	3,82	14,73	5,12	87,74
50,00	4,05	12,79	6,04	81,31

Resultados dos testes de microflotação com acetato de dodecilamina $1 \times 10^{-4} \text{M}$ em pH 7,0 na presença de amilopectina.

Concentração de amilopectina (mg/L)	Quartzo	Microclina	Espodumênio	Muscovita
	Flotabilidade(%)	Flotabilidade(%)	Flotabilidade(%)	Flotabilidade(%)
0,00	10,65	79,55	2,72	85,83
2,50	-	35,29	-	-
5,00	2,53	19,56	2,69	93,93
25,00	3,82	14,73	5,12	87,74
50,00	4,05	12,79	6,04	81,31

Resultados dos testes de microflotação com acetato de dodecilamina $5 \times 10^{-4} \text{M}$ em pH 5,0 variando-se a tensão superficial da solução.

Tensão Superficial (γ_c)(mN/m)	Flotabilidade (%)			
	Quartzo	Microclina	Espodumênio	Muscovita
72,00	98,60	99,90	98,90	99,00
50,00	84,60	90,70	82,40	94,70
38,50	57,50	86,30	30,10	94,70
34,50	19,70	-	8,20	-
32,00	6,30	16,40	-	74,00
28,00	1,10	3,50	1,70	21,40
23,00	-	-	-	4,20

Resultados de microflotação com mistura de acetato de dodecilamina $2 \times 10^{-5} \text{M}$ e dodecilsulfonato de sódio em pH 5,0.

Concentração de dodecilsulfonato de sódio(M)	Fração DSS	Flotabilidade (%)		
		Quartzo	Microclina	Espodumênio
1×10^{-4}	0,833	1,5	0,4	-
5×10^{-5}	0,714	1,9	2,3	1,3
$1,3 \times 10^{-5}$	0,385	-	22,5	-
2×10^{-5}	0,500	-	9,6	-
2×10^{-5}	0,500	1,3	9,6	1,2
1×10^{-5}	0,333	2,9	28,7	1,8
5×10^{-6}	0,200	3,2	39,3	2,7
2×10^{-6}	0,091	6,1	49,6	2,8
1×10^{-6}	0,048	5,2	42,3	-
4×10^{-7}	0,020	3,3	36,7	2,4
1×10^{-7}	0,005	2,7	16,4	-

Resultados dos testes de microflotação com mistura de acetato de dodecilamina $3,5 \times 10^{-5} \text{M}$ e dodecilsulfonato de sódio em pH 5,0.

Concentração de dodecilsulfonato de sódio(M)	Fração DSS	Flotabilidade (%)		
		Quartzo	Microclina	Espodumênio
1×10^{-4}	0,741	3,8	6,6	-
$6,8 \times 10^{-5}$	0,659	-	-	1,1
$3,5 \times 10^{-5}$	0,500	-	16,8	-
$1,3 \times 10^{-5}$	0,263	-	-	0,4
2×10^{-5}	0,364	5,8	40,6	-
1×10^{-5}	0,222	7,7	55,6	-
5×10^{-6}	0,125	12,7	64,0	-
$3,5 \times 10^{-6}$	0,091	32,3	81,1	-
2×10^{-6}	0,054	15,9	76,5	-
$1,1 \times 10^{-6}$	0,030	-	-	2,8
2×10^{-7}	0,006	14,5	68,5	-
2×10^{-8}	0,001	13,0	53,9	-

Resultados dos testes de microflotação com mistura de dodecilamina $3,5 \times 10^{-5} \text{M}$ e oleato de sódio em pH 5,0.

Concentração de oleato de sódio(M)	Fração OS	Flotabilidade (%)			
		Quartzo	Microclina	Espodumênio	Muscovita
5×10^{-5}	0,588	-	-	92,5	93,8
1×10^{-5}	0,222	82,8	98,3	94,8	97,4
5×10^{-6}	0,125	83,6	98,8	94,6	-
1×10^{-6}	0,028	50,8	92,6	8,6	94,2
1×10^{-7}	0,003	42,9	46,3	3,5	93,0

Influência do tamanho da cadeia hidrocarbônica mistura dodecilamina $3,5 \times 10^{-5} \text{M}$ e sulfonato $3,5 \times 10^{-6} \text{M}$.

Numero de carbonos na cadeia do Sulfonato	Flotabilidade (%)			
	Quartzo	Microclina	Espodumênio	Muscovita
8	40,70	85,42	4,56	79,43
12	32,34	85,24	2,32	67,42
16	20,36	68,96	3,27	44,04

Resultados dos testes de microflotação com mistura de dodecilsulfonato de sódio $1 \times 10^{-5} \text{M}$ e oleato de sódio em pH 1,85.

Concentração de oleato de sódio(M)	Fração OS	Flotabilidade (%)		
		Quartzo	Microclina	Espodumênio
1×10^{-3}	0,990	-	-	90,0
5×10^{-4}	0,980	-	-	85,6
2×10^{-4}	0,952	-	1,2	19,2
1×10^{-4}	0,909	0,7	-	4,1
5×10^{-5}	0,833	-	1,3	1,0
2×10^{-5}	0,667	0,3	-	1,8
1×10^{-5}	0,500	-	0,5	3,2
5×10^{-6}	0,333	0,4	-	2,6
2×10^{-6}	0,167	-	-	5,0

Resultados dos testes de microflotação com mistura de dodecilsulfonato de sódio $5 \times 10^{-5} \text{M}$ e oleato de sódio em pH 1,85.

Concentração de oleato de sódio(M)	Fração OS	Flotabilidade (%)			
		Quartzo	Microclina	Espodumênio	Muscovita
1×10^{-3}	0,952	5,4	75,7	99,7	22,4
5×10^{-4}	0,909	-	-	87,1	-
2×10^{-4}	0,800	1,6	-	63,5	-
1×10^{-4}	0,667	-	3,1	36,6	8,7
5×10^{-5}	0,500	1,9	-	13,8	-
$3,5 \times 10^{-5}$	0,412	-	-	14,2	-
2×10^{-5}	0,286	-	2,3	18,6	-
1×10^{-5}	0,167	-	3,7	18,5	9,1
5×10^{-6}	0,091	1,5	-	19,7	-
2×10^{-6}	0,038	-	3,0	19,3	-

VI. Cálculo dos Tempos de Sedimentação Para os Testes de Potencial Zeta

$u_t = D^2(\rho_s - \rho)g / (18\mu)$Velocidade terminal							
$N_{Re} = Du_t\rho/\mu = D D^2(\rho_s - \rho)g \rho / (18\mu^2)$ ----- $N_{Re} < 0,1$ para regime laminar							
			u_t (m/s)	N_{Re}	D_{max} laminar (m)	D_{max} laminar (μ m)	Tempo(horas) para proveta de 250 ml - 25cm de altura até a interface suspensão/ar
ρ quartzo	2660	kg/m ³	0,000058	0,000463	4,80E-05	47,99	
D	0,000008	m					
μ água	0,001	kg/m.s					
ρ água	1000	kg/m ³					
g	9,81	m/s ²					
			u_t (m/s)	N_{Re}	D_{max} laminar (m)	D_{max} laminar (mm)	1,09
ρ espodumênio	3200	kg/m ³	0,000077	0,000613	4,37E-05	43,69	
D	0,000008	m					
μ água	0,001	kg/m.s					
ρ água	1000	kg/m ³					
g	9,81	m/s ²					
			u_t (m/s)	N_{Re}	D_{max} laminar (m)	D_{max} laminar (mm)	1,23
ρ microclina	2540	kg/m ³	0,000068	0,000611	4,92E-05	49,21	
D	0,000009	m					
μ água	0,001	kg/m.s					
ρ água	1000	kg/m ³					
g	9,81	m/s ²					
			u_t (m/s)	N_{Re}	D_{max} laminar (m)	D_{max} laminar (mm)	1,28
ρ muscovita	2870	kg/m ³	0,000065	0,000521	4,61E-05	46,12	
D	0,000008	m					
μ água	0,001	kg/m.s					
ρ água	1000	kg/m ³					
g	9,81	m/s ²					

VII. Testes de Potencial Zeta - Planilhas

Resultados das medidas de potencial zeta de quartzo e espodumênio em água.

Mineral	pH	Potencial Zeta (mV)	s	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
Quartzo	2,43	14,03	1,32	-
	2,75	-24,60	5,09	-
	3,11	-37,40	3,74	514,0
	3,49	-43,30	3,53	105,6
	4,49	-42,60	4,49	19,3
	5,15	-43,50	4,43	10,5
	6,45	-43,10	2,69	3,4
	7,59	-44,51	3,46	27,2
	8,48	-48,36	6,28	9,8
	10,71	-52,80	4,28	84,9
	11,50	-61,10	7,70	501,0
	12,23	-56,90	3,43	2400,0
	2,70	-17,72	2,09	1349,0
	5,15	-43,50	-	-
	5,65	-44,30	-	-
	6,82	-42,12	3,09	9,5
	7,53	-44,30	4,80	-
	8,50	-47,74	4,94	-
	9,52	-51,40	-	-
	12,20	-59,93	4,30	2340,0
Espodumênio	2,59	12,08	3,15	1519,0
	3,60	-20,10	3,84	75,7
	4,45	-30,00	2,28	48,3
	5,63	-32,00	2,18	2,1
	6,44	-36,50	4,56	3,1
	7,49	-38,70	5,12	5,1
	8,53	-43,10	5,40	10,5
	9,58	-45,70	4,53	15,1
	10,49	-55,10	6,20	81,0
	11,31	-61,10	5,80	379,0
	12,03	-59,70	4,24	1816,0

Resultados das medidas de potencial zeta de microclina e muscovita em água.

Mineral	pH	Potencial Zeta (mV)	s	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Microclina	1,95	-10,00	2,67	8010,0
	2,43	-30,70	4,43	2650,0
	3,31	-35,40	3,53	162,4
	4,26	-43,70	2,92	45,1
	5,21	-44,10	2,89	8,3
	6,10	-41,40	3,17	3,3
	7,25	-47,50	2,89	5,9
	8,38	-48,20	2,79	5,7
	9,44	-51,30	6,34	8,1
	10,32	-54,10	3,40	39,8
	11,21	-59,70	2,57	269,0
	12,12	-57,00	2,57	2120,0
Muscovita	2,55	7,77	0,13	2360,0
	3,42	-9,50	0,82	137,0
	4,16	-13,30	1,57	29,1
	4,29	-14,70	2,20	24,5
	5,56	-21,50	2,81	2,4
	5,38	-19,70	2,14	3,8
	6,53	-36,20	2,78	4,7
	7,74	-38,80	2,78	9,5
	8,62	-40,60	5,10	7,3
	9,86	-45,20	5,30	19,4
	10,61	-45,10	5,18	80,8
	12,11	-52,40	4,90	1687,0

Resultados das medidas de potencial zeta de quartzo e espodumênio em solução de acetato de dodecilamina em pH 5,0.

Mineral	pH	Potencial Zeta (mV)	s	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
Quartzo	1×10^{-6}	-36,50	2,40	5,9
	2×10^{-6}	-34,90	2,10	4,0
	5×10^{-6}	-33,00	2,90	5,0
	1×10^{-5}	-33,40	2,60	5,1
	2×10^{-5}	-31,60	3,00	5,8
	5×10^{-5}	-18,20	4,00	9,7
	1×10^{-4}	10,76	3,70	11,0
	5×10^{-4}	55,00	5,60	41,2
	1×10^{-3}	62,10	71,00	71,0
Espodumênio	1×10^{-6}	-36,40	3,60	5,7
	2×10^{-6}	-31,50	2,67	3,7
	5×10^{-6}	-33,00	2,30	4,7
	1×10^{-5}	-33,70	2,90	5,0
	2×10^{-5}	-31,50	2,90	5,8
	5×10^{-5}	-24,90	2,90	9,9
	1×10^{-4}	-12,50	2,80	10,0
	2×10^{-4}	9,91	2,15	18,3
	5×10^{-4}	30,41	6,09	41,3
	1×10^{-3}	56,18	12,56	71,60

Resultados das medidas de potencial zeta de microclina e muscovita em solução de acetato de dodecilamina em pH 5,0.

Mineral	pH	Potencial Zeta (mV)	s	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
Microclina	1×10^{-6}	-38,60	3,50	15,6
	2×10^{-6}	-36,40	3,04	6,3
	5×10^{-6}	-26,90	2,39	3,4
	1×10^{-5}	-30,00	2,45	4,0
	2×10^{-5}	-29,20	2,56	4,7
	5×10^{-5}	-11,00	2,84	6,7
	1×10^{-4}	15,39	2,40	9,8
	2×10^{-4}	40,74	5,30	17,7
	5×10^{-4}	56,70	7,56	40,5
	1×10^{-3}	73,74	12,37	71,3
Muscovita	1×10^{-6}	-31,40	3,06	11,9
	2×10^{-6}	-27,10	2,68	7,6
	5×10^{-6}	-22,50	2,57	4,6
	1×10^{-5}	-23,60	3,12	5,4
	2×10^{-5}	-15,70	1,92	5,8
	5×10^{-5}	5,50	2,40	8,2
	1×10^{-4}	16,32	2,90	11,3
	2×10^{-4}	22,60	2,30	20,1
	5×10^{-4}	29,38	2,90	50,0
	1×10^{-3}	33,64	4,03	74,6

Resultados das medidas de potencial zeta de quartzo e espodumênio em solução de acetato de dodecilamina $1 \times 10^{-4} \text{M}$.

Mineral	pH	Potencial Zeta (mV)	s	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
Quartzo	2,42	22,77	3,37	1938,0
	3,11	13,35	3,89	315,0
	4,24	8,29	2,42	30,4
	5,00	10,76	3,70	11,0
	6,00	22,47	4,50	13,3
	6,81	11,25	2,50	11,9
	7,47	4,59	1,89	18,7
	8,17	-4,54	1,46	22,4
	8,78	-8,24	1,15	22,4
	10,03	5,50	2,30	41,5
	11,23	-13,70	2,28	382,0
	12,75	-27,60	4,00	2110,0
Espodumênio	2,42	28,80	4,50	1923,0
	3,12	13,45	3,00	288,0
	4,17	4,99	2,40	4,0
	5,00	-12,50	2,80	10,0
	4,48	-1,65	0,38	28,0
	5,22	-5,45	2,40	21,6
	5,65	10,00	1,91	12,1
	6,13	12,78	2,18	13,3
	6,84	11,57	2,20	12,1
	8,17	3,46	1,20	22,3
	8,79	5,68	1,32	18,5
	10,12	2,10	0,38	42,3
	11,24	-15,60	3,40	374,0
12,10	-26,40	4,46	2120,0	

Resultados das medidas de potencial zeta de microclina e muscovita em solução de acetato de dodecilamina $1 \times 10^{-4} \text{M}$.

Mineral	pH	Potencial Zeta (mV)	s	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
Microclina	2,40	14,10	2,40	1934,0
	3,12	10,84	2,07	401,0
	4,19	6,97	2,10	41,4
	5,00	15,39	2,40	9,8
	6,14	10,72	2,90	13,4
	7,02	6,96	1,77	12,7
	7,55	2,44	0,70	23,2
	8,71	-3,50	1,79	-
	10,10	5,20	2,80	44,4
	10,73	-8,14	-	-
	11,30	-17,50	3,20	382,0
	12,12	-25,80	2,09	2100,0
Muscovita	2,40	6,70	1,50	1869,0
	3,20	5,10	0,84	263,0
	4,35	10,67	2,01	36,3
	5,00	16,32	2,90	11,3
	6,29	3,78	1,40	15,6
	7,10	5,21	1,35	14,2
	8,27	1,55	0,46	21,9
	8,53	0,96	0,16	21,9
	8,65	2,55	0,88	21,3
	9,40	0,65	0,65	23,2
	10,30	3,00	0,84	35,7
	11,52	-19,80	2,12	-

Resultados das medidas de potencial zeta de quartzo e espodumênio em solução de acetato de dodecilamina $1 \times 10^{-5} \text{M}$.

Mineral	pH	Potencial Zeta (mV)	s	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
Quartzo	2,33	3,98	0,92	905,0
	3,50	-5,52	1,88	126,3
	4,45	-25,50	4,00	11,3
	5,05	-30,00	3,46	7,9
	5,55	-26,10	3,06	5,6
	6,35	-26,10	2,93	4,7
	7,30	-26,50	3,76	6,9
	8,53	-29,30	4,41	22,9
	9,51	-27,10	4,78	7,2
	10,20	-28,40	4,50	15,7
	11,00	-20,70	4,20	60,6
	12,13	-37,70	2,89	317,0
Espodumênio	2,53	6,19	2,15	883,0
	3,50	-9,26	1,71	111,3
	4,45	-19,70	3,48	15,0
	5,00	-33,70	2,90	5,0
	5,18	-33,70	-	-
	6,35	-32,90	2,84	4,8
	7,30	-31,00	3,71	7,0
	8,43	-31,10	3,54	6,9
	9,51	-29,10	3,80	7,7
	10,39	-28,00	2,90	15,3
	11,24	-28,40	-	63,2
	12,13	-33,00	3,67	326,0

Resultados das medidas de potencial zeta de microclina e muscovita em solução de acetato de dodecilamina $1 \times 10^{-5} \text{M}$.

Mineral	pH	Potencial Zeta (mV)	s	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
Microclina	2,53	-4,89	1,66	895,0
	3,50	-15,20	1,61	112,6
	4,45	-30,60	3,39	13,7
	5,00	-30,00	2,92	9,3
	6,35	-32,30	3,40	4,8
	7,30	-31,70	4,00	7,0
	8,50	-29,50	3,12	22,8
	9,51	-27,30	3,50	8,7
	9,97	-23,50	4,20	15,2
	10,49	-24,20	-	-
	11,24	-29,40	4,18	60,0
	12,13	-41,20	4,00	-
Muscovita	2,53	7,05	1,19	802,0
	3,50	2,32	0,58	90,0
	4,45	9,58	2,20	10,9
	4,82	3,00	0,98	13,2
	5,72	-23,60	3,12	5,4
	6,35	-31,80	2,29	6,9
	7,30	-28,00	3,14	8,8
	8,43	-31,20	3,07	8,4
	9,51	-35,40	3,50	9,7
	10,39	-36,40	3,60	15,7
	12,13	-43,40	4,40	330,0

Resultados das medidas de potencial zeta em solução de acetato de octilamina em pH 5,0.

Mineral	Concentração (M)	Potencial Zeta (mV)	s	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Quartzo	5×10^{-4}	-28,02	3,80	49,8
	1×10^{-3}	-23,00	4,40	53,1
	2×10^{-3}	-16,90	4,24	173,1
	5×10^{-3}	-7,46	2,15	347,0
	1×10^{-2}	-1,74	0,48	691,0
Espodumênio	5×10^{-4}	-30,90	4,30	47,4
	1×10^{-3}	-31,00	3,90	56,4
	2×10^{-3}	-30,80	3,90	172,3
	5×10^{-3}	-23,50	5,10	351,0
	1×10^{-2}	-10,40	3,20	667,0
	2×10^{-2}	0,00	0,41	1362,0
	5×10^{-2}	3,76	0,99	2920,0
	1×10^{-1}	8,50	3,60	5380,0
Microclina	5×10^{-4}	-28,50	4,12	47,6
	1×10^{-3}	-25,00	4,15	90,2
	2×10^{-3}	-16,80	3,79	166,0
	5×10^{-3}	-3,53	1,45	325,0
	1×10^{-2}	0,00	0,00	663,0
Muscovita	5×10^{-5}	-13,70	1,74	16,5
	1×10^{-4}	-13,20	2,54	9,8
	2×10^{-4}	-7,27	1,51	53,1
	5×10^{-4}	-2,24	0,87	50,2
	2×10^{-3}	-1,88	-	-
	5×10^{-3}	-1,71	-	-

Resultados das medidas de potencial zeta de quartzo e espodumênio em solução de acetato de octilamina $5 \times 10^{-3} \text{M}$.

Mineral	pH	Potencial Zeta (mV)	s	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
Quartzo	2,62	0,00	0,00	-
	3,50	-5,35	1,15	685,0
	4,45	-13,20	4,46	-
	4,97	-3,39	1,32	338,0
	5,52	-5,79	3,14	354,0
	6,50	-4,34	1,70	330,0
	7,52	-4,60	2,07	324,0
	8,50	-3,02	1,70	321,0
	9,55	3,00	0,96	332,0
	10,49	-2,29	1,85	378,0
	12,04	-7,87	2,67	639,0
Espodumênio	2,58	5,35	2,57	2020,0
	3,50	-5,63	1,52	698,0
	4,45	-9,38	2,28	438,0
	4,97	-22,00	4,71	344,0
	5,00	-23,50	5,10	351,0
	5,52	-4,64	1,35	350,0
	6,50	-5,23	1,53	330,0
	7,52	-3,00	1,31	319,0
	8,50	-3,39	1,89	318,0
	9,48	-2,49	0,50	332,0
	10,49	-2,24	1,21	375,0
12,04	-9,00	3,59	636,0	

Resultados das medidas de potencial zeta de microclina e muscovita em solução de acetato de octilamina $5 \times 10^{-3} \text{M}$.

Mineral	pH	Potencial Zeta (mV)	s	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
Microclina	2,58	0,00	0,00	-
	3,50	-7,31	1,98	797,0
	4,45	-7,10	2,21	446,0
	4,97	-3,53	1,45	325,0
	5,52	-5,73	1,95	350,0
	7,52	-2,50	0,00	-
	8,50	-2,80	1,46	330,0
	9,48	1,80	0,88	331,0
	10,49	-2,43	1,10	372,0
	12,04	-9,74	1,71	644,0
Muscovita	2,58	4,28	1,13	1914,0
	3,50	-3,86	0,58	629,0
	4,45	-1,25	0,73	433,0
	4,97	-1,71	0,47	351,0
	5,52	-3,89	1,33	340,0
	6,50	-5,14	1,47	327,0
	7,52	-7,56	1,66	319,0
	8,50	-9,32	2,32	326,0
	9,48	-9,39	1,93	329,0
	10,49	-9,33	1,64	372,0
12,04	-15,70	4,65	638,0	

Resultados das medidas de potencial zeta de muscovita em solução de acetato de octilamina $5 \times 10^{-3} \text{M}$ em função do tempo de sedimentação.

Tempo (minutos)	PZ (mV)	s	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
12	15,24	1,45	1789
20	10,37	1,33	1817
36	9,40	1,45	1828
54	8,07	0,99	1900
114	7,70	1,01	1845