

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

Dissertação de Mestrado

ESTUDOS DE FLOTAÇÃO DE CAULINITA

Autora: Otávia Martins Silva Rodrigues
Orientador: Professor Armando Corrêa de Araujo

Fevereiro/2009

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

Otávia Martins Silva Rodrigues

ESTUDOS DE FLOTAÇÃO DE CAULINITA

Dissertação de Mestrado 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
2009

Assim como toda minha vida, tudo
que tenho, tudo que sou, dedico esta
dissertação a Jesus, meu
Senhor e Salvador.

AGRADECIMENTOS

Os dois anos envolvidos na preparação desta dissertação foram muito especiais, por tudo o que aprendi e pelas pessoas maravilhosas que passaram a fazer parte da minha vida. Agradeço aos professores e funcionários dos Departamentos de Engenharia de Minas e de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo aprendizado e momentos descontraídos que me proporcionaram.

Agradeço aos amigos, Andréia Bicalho, Aline Nunes e Diego Arenare, por tudo que me ensinaram e compartilharam comigo. Em especial, agradeço aos professores Antônio Eduardo Clark Peres, George Eduardo Sales Valadão e Paulo Roberto de Magalhães Viana pelos comentários e sugestões valiosos.

Agradeço ao meu orientador, Armando Corrêa de Araujo, por todas as oportunidades de aprendizado, atenção, apoio, cuidado e direcionamento durante a execução deste trabalho.

Agradeço ao professor Hélio Anderson Duarte pela ajuda nos cálculos de eletronegatividade e distâncias atômicas nas moléculas.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

Por último e não menos importante, agradeço às amigas Cristiane e Patrícia pelo apoio, carinho e ajuda nos momentos que precisei “refrescar” os conceitos químicos. E também a toda minha família que sempre acredita e torce por mim, em especial minha avó Petinha, meu pai Beto e meu esposo Armando, que me apóia em todos os momentos, sempre com palavras de carinho e sabedoria.

Obrigada Deus, por toda capacitação e pela vida de cada um aqui mencionando.

SUMÁRIO

1.	Introdução	14
2.	Objetivos	16
3.	Revisão Bibliográfica.....	17
3.1.	Histórico da caulinita	17
3.2.	Origem e tipos de depósitos caulínticos	18
3.3.	Beneficiamento do caulim	20
3.4.	Principais aplicações industriais do caulim	21
3.5.	O mineral caulinita e sua classificação mineralógica	23
3.6.	Geração de carga e potencial zeta na caulinita	27
3.7.	Estudos de flotação de caulinita.....	31
4.	Metodologia.....	52
4.1.	Composição e preparação da amostra	52
4.2.	Caracterização da amostra	53
4.3.	Experimentos de microflotação realizados em tubo de Hallimond.....	54
4.4.	Determinação do potencial zeta	57
4.5.	Cálculos de eletronegatividade	57
4.6.	Reagentes e equipamentos	58
5.	Resultados e discussão	59
5.1.	Caracterização	59
5.1.1.	Análise química	59
5.1.2.	Fluorescência de raios-X.....	59
5.1.3.	Difração de raios-X.....	60
5.1.4.	Microscopia eletrônica de varredura	60
5.1.5.	Área Superficial	62
5.1.6.	Análise granulométrica	62
5.1.7.	Densidade	64
5.2.	Testes de microflotação	65
5.3.	Resultados dos testes de microflotação.....	66
5.4.	Medidas de potencial zeta.....	76
5.5.	Discussão geral.....	78
6.	Conclusões	83
7.	Relevância dos resultados	84
8.	Sugestões para trabalhos futuros	85
9.	Referências bibliográficas	86

10. Anexos	90
10.1. Anexo 1 – Espectro de fluorescência de raios-X.....	90
10.2. Anexo 2 – Espectro de difração de raios-X.....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Estrutura cristalográfica da caulinita (cinza: alumínio, amarelo: silício, vermelho: oxigênio e branco: hidrogênio). (Viana, 2006).....	14
Figura 3.1: Unidade básica dos silicatos.....	23
Figura 3.2: (a) tetraedros de oxigênio e silício, (b) octaedros de oxigênio e alumínio. (Holtzman, 1959).....	25
Figura 3.3: Rede hidratada de tetraedros de silício e oxigênio (Holtzman, 1959).....	25
Figura 3.4: Estrutura da gibbsita, octaedros de alumínio saturados com grupos hidroxila. (Holtzman, 1959).....	25
Figura 3.5: Estrutura da caulinita. (Holtzman, 1959).....	26
Figura 3.6: Estrutura da caulinita.....	27
Figura 3.7: Variação do potencial zeta da caulinita em função da concentração de (■) sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) e (□) cloreto de alumínio ($AlCl_3$), para valores de pH entre 4,2 e 5,8. (Adaptado de Köster et al.1992).	29
Figura 3.8: Potencial zeta nos planos de aresta e face da superfície da caulinita em função do pH.	30
Figura 3.9: Gráfico da variação do ponto isoelétrico em função da composição química para diferentes caulins. (a) em função da %peso de SiO_2 e (b) em função da %peso de Al_2O_3 . (Hu e Liu, 2003).....	31
Figura 3.10: Curvas de potencial zeta em função do pH; solução de KCl, 1×10^{-3} mol/L. (Adaptado de Hu et al., 2003).....	33
Figura 3.11: Ângulo de contato em função do pH em água (a), e em 2×10^{-4} mol/L de dodecilamina (b). (Hu et al., 2003).....	35
Figura 3.12: Curvas de flotabilidade em função do pH com dodecilamina a 2×10^{-4} mol/L (a) e um sal quaternário de amônio a 2×10^{-4} mol/L (b). (Hu et al., 2003).....	36
Figura 3.13: Efeito da adição de hexametáfosfato de sódio na flotabilidade do diásporo com dodecilamina 3×10^{-4} mol/L (Xu et al., 2004).....	37
Figura 3.14: Diagrama de equilíbrio do Alumínio em função do pH para uma solução de 1×10^{-4} mol/L de Al^{3+} (Palmer et al., 1975).....	38
Figura 3.15: Estrutura cristalográfica da caulinita. (Yuehua et al., 2004).....	38
Figura 3.16: Esquema de formação de flóculo de caulinita na presença de amina e floculante. (Yuehua et al., 2004).....	40

Figura 3.17: Efeito da adição de poliacrilamida modificada (PAAM) na flotabilidade da caulinita. (Yuehua et al., 2004).....	40
Figura 3.18: Flotabilidade do caulim para diversas concentrações de coletor. (Silva et al., 2006).....	41
Figura 3.19: Resultados dos testes de flotação reversa de bauxita chinesa na presença de: dodecilamina (DDA) (a), Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (b) e um sal quaternário de amônio (c). pH entre 6 e 7 e [SFL] = 360g/t. (Wang et al., 2004).....	46
Figura 3.20: Recuperação de caulinita e feldspato em testes laboratoriais de flotação com CCP atuando como coletor para a amostra KI, especificada na tabela III.3 (Köster et al. 1992).....	48
Figura 3.21: Recuperação de caulinita e feldspato em testes laboratoriais com o coletor AMD, para amostras KI, KII E KIII, especificadas na tabela III.3 (Köster et al., 1992).....	49
Figura 3.22: Recuperação de caulinita e feldspato em testes laboratoriais de flotação com coletor dodecilbenzenossulfonato de sódio, para amostras KI e KII, especificadas na tabela III.3 (Köster et al., 1992).....	50
Figura 4.1: Fluxograma de preparação da amostra.....	52
Figura 4.2: Tubo de Hallimond modificado com (a) e sem (b) adaptação para evitar o arraste de finos durante a microflotação.....	55
Figura 5.1: Imagem de elétrons retroespalhados de caulinita (MEV) com aumento de 5.000 vezes (escala de 5µm).....	61
Figura 5.2: Imagem de elétrons retroespalhados de caulinita (MEV) com aumento de 10.000 vezes.....	61
Figura 5.3: Imagem de elétrons retroespalhados de caulinita (MEV) com aumento de 15.000 vezes.....	62
Figura 5.4: Gráfico de porcentagem passante em função do tamanho para a análise granulométrica realizada em peneiras da série Tyler.	63
Figura 5.5: Gráfico de porcentagem passante em função do tamanho para a fração abaixo de 38µm.....	64
Figura 5.6: Porcentagem flotada em função do número de prolongamentos utilizados no tubo de Hallimond para três vazões diferentes de gás: 20, 30 e 50mL/min.	65
Figura 5.7: Flotabilidade da caulinita em função do pH com CTAB, 1×10^{-4} mol/L, para um minuto de coleta em diversos valores de pH.	66
Figura 5.8: Estudo cinético de flotação da caulinita em função do pH com CTAB, 1×10^{-4} mol/L em pH4.....	67

Figura 5.9: Flotabilidade da caulinita em função do pH com CTAB em diversos valores de pH e variadas concentrações de coletor.	67
Figura 5.10: Flotabilidade da caulinita em função do pH com DDA, 1×10^{-4} mol/L, para um minuto de coleta em diversos valores de pH.	68
Figura 5.11: Estudo cinético de flotação da caulinita em função do pH com DDA, 1×10^{-4} mol/L em pH 10.....	68
Figura 5.12: Flotabilidade da caulinita em função do pH com DDA em diversos valores de pH e variadas concentrações de coletor.	69
Figura 5.13: Flotabilidade da caulinita em função do pH com CCP, 1×10^{-4} mol/L, para um minuto de coleta em diversos valores de pH.	70
Figura 5.14: Estudo cinético de flotação da caulinita em função do pH com CCP, 1×10^{-4} mol/L em pH 4.....	70
Figura 5.15: Flotabilidade da caulinita em função do pH com CCP em diversos valores de pH e variadas concentrações de coletor.	71
Figura 5.16: Flotabilidade da caulinita em função do pH com EDA, 1×10^{-4} mol/L, para um minuto de coleta em diversos valores de pH.	72
Figura 5.17: Estudo cinético de flotação da caulinita em função do pH com EDA, 1×10^{-4} mol/L em pH 10.....	72
Figura 5.18: Flotabilidade da caulinita em função do pH com EDA em diversos valores de pH e variadas concentrações de coletor.	73
Figura 5.19: Flotabilidade da caulinita em função do pH com DT, 1×10^{-4} mol/L, para um minuto de coleta em diversos valores de pH.	74
Figura 5.20: Estudo cinético de flotação da caulinita em função do pH com DT, 1×10^{-4} mol/L em pH 4.....	74
Figura 5.21: Flotabilidade da caulinita em função do pH com DT em diversos valores de pH e variadas concentrações de coletor.	75
Figura 5.22: Flotabilidade da caulinita em função do pH com AH, 1×10^{-4} mol/L, para um minuto de coleta em diversos valores de pH.	75
Figura 5.23: Potencial zeta da caulinita em função do pH, na presença e ausência, dos coletores em várias concentrações.	77
Figura 5.24: Estruturas do CCP (a), CTAB (b), DDA (c) e EDA (d).....	79
Figura 5.25: Flotabilidade da caulinita em função do pH com CTAB, DDA, CCP e EDA na concentração de 1×10^{-4} mol/L.	80
Figura 5.26: Flotabilidade da caulinita em função do tempo de coleta em DT, CTAB e CCP em pH 4; e DDA e EDA em pH 10.	82

Figura 10.1 (a): Espectro de fluorescência de raios-X.....	90
Figura 10.1 (b): Espectro de fluorescência de raios-X.....	91
Figura 10.2: Difratoograma da fração que alimentou a microflotação.....	92
Figura 10.3: Difratoograma da impureza A.....	93
Figura 10.4: Difratoograma da impureza B.....	94
Figura 10.5: Difratoograma da impureza C.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1: Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos.....	24
Tabela III.2: Análise granulométrica do material moído. (Adaptado de Chen et al.).....	44
Tabela III.3: Distribuição de tamanho para três amostras de caulinita, KI, KII e KIII (Köster et al., 1992).....	47
Tabela IV.1: Coletores utilizados nos ensaios de microflotação.....	56
Tabela IV.2: Descrição dos reagentes utilizados na dissertação.....	58
Tabela IV.3: Descrição dos equipamentos utilizados na dissertação.....	58
Tabela V.1: Tabela com os valores teóricos e fornecidos pela análise química para a caulinita.....	59
Tabela V.2: Valores de eletronegatividade, raio e área da parte polar do CCP, CTAB, DDA e EDA.....	78

RESUMO

A caulinita (principal mineral constituinte dos minérios de caulim) está cada vez mais presente como mineral de ganga nos minérios bauxíticos e nos minérios de ferro. Métodos para separá-la serão cada vez mais necessários, uma vez que sua presença é altamente indesejável nos processos subseqüentes aos quais esses minérios são submetidos.

A caulinita origina, nas operações de fragmentação do minério, partículas de tamanho muito pequeno. Devido à aplicabilidade em ampla faixa granulométrica, a flotação se apresenta como um possível método para a separação da caulinita em minérios bauxíticos e de ferro. Este trabalho objetivou o estudo fundamental das variáveis envolvidas (tipo e concentração de reagentes, pH) na flotação da caulinita a partir de ensaios de microflotação, em tubo de Hallimond, e medidas de potencial zeta.

Os testes foram realizados com amostra de caulinita de elevada pureza (96%). Seis coletores foram testados: 2-amino-1-hexanol (AH), Duomeen T (DT), cloreto de cetilpiridina (CCP), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), dodecilamina (DDA) e Flotigam EDA (EDA). Quatro deles se apresentaram como bons coletores, na concentração de 1×10^{-4} mol/L: CCP, CTAB, DDA e EDA. O coletor DT apresentou eficiência na coleta de caulinita apenas para concentrações superiores a 1×10^{-3} mol/L. O AH não possui ação coletora para caulinita, provavelmente, devido ao fato de apresentar uma curta cadeia carbônica.

O ponto isoelétrico encontrado para a caulinita foi em pH igual a 4,6. Acredita-se que a adsorção dos reagentes sobre o mineral ocorra por mecanismos eletrostático e de ligação de hidrogênio.

ABSTRACT

The increasing presence of kaolinite (main mineral which composes the kaolin ores) in bauxites and iron ores is a matter of concern. The search for methods to separate kaolinite, highly undesirable in the subsequent processes, from iron minerals is required.

Very fine particles are originated from kaolinite in ore fragmentation operations. Flotation is presented as a possible kaolinite separation method in bauxites and iron ores due to its applicability in a wide size range. Flotation is a separation process applied to solid particles which explores differences in surface characteristics amongst various present species. The objective of this work was the fundamental study of the variables involved (type and concentration of reagents, pH) in kaolinite flotation through microflotation tests in a Hallimond tube and zeta potential determinations.

The tests were performed with a pure sample of kaolinite (96%). Six collectors were tested: 2-amino-1-hexanol (AH), Duomeen T (DT), cetylpyridinium chloride (CCP), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), dodecylamine (DDA), and Flotigam EDA (EDA). Four of them performed well as collectors, in the concentration of 1×10^{-4} mol/L: CCP, CTAB, DDA and EDA. Collector DT presented efficiency in the recovery of kaolinite only for concentrations higher than 1×10^{-3} mol/L. AH did not present efficiency in the flotation of kaolinite, probably, due to its short hydrocarbon chain.

The isoelectric point determined for the kaolinite was at pH = 4.6. Likely the mechanism of adsorption of the reagents onto the mineral surface is through electrostatic and hydrogen bonds.

1. Introdução

A caulinita é um argilo-mineral abundante nas camadas mais externas da crosta terrestre. Este mineral é produto das alterações por intemperismo de feldspatos, micas ou outros aluminossilicatos. As rochas que possuem caulinita como fase predominante são chamadas caulins. O principal uso do caulim é na indústria de papel, sendo também utilizado com matéria prima na produção de tintas, cerâmicas etc.

Mineralogicamente a caulinita é classificada como um filossilicato, cuja fórmula química é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Sua estrutura é constituída por camadas neutras do tipo tetraedro – octaedro, sendo o silício o elemento central dos tetraedros e o alumínio o elemento central dos octaedros. A união entre tais camadas ocorre por ligações de hidrogênio entre os grupos OH da camada dos octaedros de alumínio e os oxigênios da camada dos tetraedros de silício, como pode ser visto na Figura 1.1.

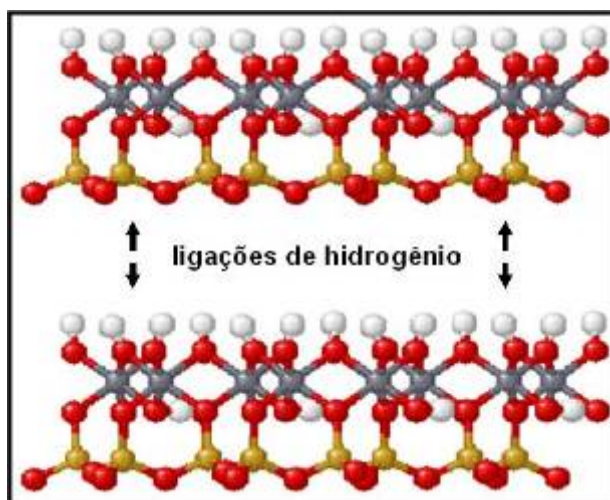


Figura 1.1: Estrutura cristalográfica da caulinita (cinza: alumínio, amarelo: silício, vermelho: oxigênio e branco: hidrogênio). (Viana, 2006)

A caulinita possui uma característica de superfície peculiar: a existência de carga elétrica de natureza estrutural, devido à substituição de Si^{4+} por Al^{3+} . Isso provoca uma carga elétrica sempre negativa nas faces da caulinita. As arestas, por outro lado, possuem o comportamento, quanto à geração de carga elétrica, similar aos demais silicatos, sendo essa carga controlada pelo pH, podendo assumir valores positivos na faixa de pH mais ácida.

Em virtude da carga elétrica negativa é razoável supor que, se tratando de um mecanismo de adsorção eletrostático, os melhores coletores para flotar a caulinita se encontram na família dos coletores catiônicos.

A relevância do estudo de flotação de caulinita é devida a sua ampla disseminação em diversos tipos de minérios, em especial nas bauxitas e nos minérios de ferro. Em ambos os casos a caulinita é um mineral indesejável (ganga) e, em especial no caso das bauxitas, é o principal responsável pela sílica reativa. A sílica reativa interfere no consumo de soda cáustica na etapa de digestão e na recuperação do processo Bayer. A presença de caulinita no minério de ferro é uma das principais fontes de alumínio, elemento indesejável em qualquer dos processos de obtenção de ferro metálico.

Uma grande dificuldade no estudo da flotação de caulinita a partir de minérios está relacionada ao tamanho das partículas. Sendo quase sempre muito fina (característica dos argilo-minerais), o efeito de arraste hidrodinâmico nos equipamentos de flotação não pode deixar de ser considerado. Num estudo fundamental é preciso assegurar que o arraste não seja um mecanismo que esteja fazendo as partículas de caulinita flotarem, mesmo no equipamento de microflotação (tubo de Hallimond).

Outra dificuldade no estudo de flotação de caulinita é encontrar referências bibliográficas relacionadas ao assunto. Apesar de crescente, ainda é pequeno o número de trabalhos publicados na área e muitos deles são escritos em mandarim, uma vez que grande parte dos pesquisadores que mais publicam nesta área é chinesa.

2. Objetivos

O objetivo desta dissertação é o estudo da flotação de caulinita. A maior dificuldade na flotação de caulinita está relacionada ao tamanho de partícula muito reduzido, dificultando de forma acentuada o contato eficaz entre bolhas e partículas. Na flotação, assim como em outros processos que envolvem a partição de fluxos de polpa, as partículas menores que certo tamanho crítico acompanham a partição de água, fato que, quando ocorre em grande extensão, prejudica a seletividade da operação. Partículas finas hidrofobizadas e dispersas podem quebrar a espuma, pois aceleram a coalescência das bolhas. Partículas finas podem também promover a blindagem das superfícies das bolhas prejudicando o sucesso da colisão seguida de adesão que é essencial para o processo de flotação.

Os objetivos específicos na realização deste trabalho foram:

- Desenvolver um procedimento adequado para avaliar a flotabilidade da caulinita;
- Estudar a flotabilidade da caulinita com coletores catiônicos em função do pH;
- Estudar a variação do potencial zeta da caulinita em função da adsorção dos coletores.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Histórico da caulinita

A palavra caulinita se originou da palavra chinesa *kauling* que significa colina alta, nome de uma colina próxima à cidade Jauchu Fa, onde se obtém o minério caulim (Dana e Hurlbut, 1974). A argila branca encontrada na região montanhosa de Jauchu Fa era chamada de *Kauling*. O primeiro registro do termo “terra de *kauling*” foi em 1604 em um documento chinês, durante a dinastia Ming. Em 1682 o termo foi encontrado na literatura *History of Fouliang-Hsien* e em 1815 no livro *Ching-teh-chien Tau Luh* (Chen et al., 1997).

A exploração da argila de *kauling* teve início no século XVII, sendo que seu auge ocorreu entre os séculos XVII e XVIII, período designado como “era dourada” para a porcelana. Naquela época, a principal aplicação para o minério caulim era a manufatura de porcelana. Após 200 anos as reservas daquela região se esgotaram. Com a descoberta de novos depósitos em outras áreas a argila *kauling* continuou sendo comercializada para a produção de porcelana (Chen et al., 1997).

O termo caulim foi apresentado à sociedade europeia por Père d'Entrecolles, um missionário jesuíta, por volta do ano de 1712, quando o mesmo enviou uma amostra do caulim às autoridades francesas. O termo caulinita foi proposto pela primeira vez por Johnson e Blake, em 1867, quando a identificaram como o principal mineral contido no minério caulim. A partir do estudo apresentado Ross e Kerr em 1930, *The kaolin minerals*, o uso do termo caulinita foi difundido (Chen et al., 1997).

O principal valor do caulim na fabricação de produtos de cerâmica está no fato de que, quando úmido, pode ser moldado em qualquer forma desejada e depois, quando aquecido, parte da água combinada é expulsa produzindo uma substância dura e permanente. Com este material também se pode fabricar, por exemplo, tijolos de pavimentação, telhas e manilhas para esgoto (Dana e Hurlbut, 1974).

3.2. Origem e tipos de depósitos caulíníficos

A caulinita é um mineral de ampla ocorrência. Esse mineral se forma em veios e é de origem secundária (supergênica), sendo derivado de alterações de silicatos de alumínio, particularmente do feldspato. Em alguns depósitos esta alteração prossegue até completar-se em toda sua extensão. Sendo um dos produtos comuns da decomposição de rochas, encontra-se nos solos e, sendo transportada pela água, deposita-se, sob forma de camadas de argila, misturada ao quartzo e outros materiais (Dana e Hurlbut, 1974).

O caulim é uma rocha constituída de material argiloso, com baixo teor de ferro e cor branca, sendo que sua coloração pode variar dependendo do teor de impurezas (por exemplo, óxidos) presente no minério. Sua composição química (genérica) se aproxima de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Silva, 2007).

Fazem parte do grupo de argilominerais que constituem o caulim: caulinita, haloisita- $4\text{H}_2\text{O}$, haloisita- $2\text{H}_2\text{O}$ (metahaloisita), alofano, nacrita e dickita. A haloisita possui a mesma composição química da caulinita, todavia contém uma camada adicional de moléculas de água de fácil desidratação. Esse mineral, ao ser aquecido, perde a camada adicional de moléculas de água adquirindo a forma original da caulinita (Silva F. A. N. G., 2007). A diquita e a nacrita são semelhantes à caulinita na estrutura e na composição química, mas são constituintes de menor importância dos depósitos de argila (Dana e Hurlbut, 1974).

A caulinita e alguns minerais de ferro e de alumínio são formados a partir de processos de laterização, daí a grande presença do primeiro mineral como ganga em minérios bauxíticos e em minérios de ferro. O termo laterito foi introduzido por Buchanan em 1807 para descrever a rocha comum que resulta da ação do intemperismo sobre outros tipos de rochas, geralmente básicas (possui alto teor de ferro e magnésio), em climas tropicais. O termo tem sido aplicado a solos formados por ação de intemperismo e que contêm uma grande quantidade de silicatos de alumínio hidratados (por exemplo, caulinita) e óxidos de ferro. Os solos lateríticos são predominantemente caulíníficos. Nas condições de intemperismo tropical, onde há temperaturas elevadas e muita chuva, os silicatos primários são destruídos e a grande quantidade de água corrente produz a lixiviação rápida dos metais alcalino-terrosos. O ferro tende a atingir o grau máximo de oxidação e seu movimento é retardado,

juntamente com o alumínio. Nesse ambiente rico em água, sílica solubilizada, ferro e alumínio podem-se formar outras composições minerais, como as argilas, que são aluminossilicatos hidratados, ex. caulinita e vermiculita. (Santos, 1975).

Existem dois tipos de formação de depósitos cauliniticos: o primário ou residual (eluvial) e o secundário.

Os depósitos primários, resultantes das alterações de rochas *in situ*, são divididos em três grupos: intemperizados, hidrotermal e solfara (Silva, 2007).

Os depósitos intemperizados ocorrem em regiões de clima tropical (quente e úmido), onde as condições favorecem a decomposição dos feldspatos e de outros aluminossilicatos contidos em granitos, pegmatitos e rochas metamórficas. Outras argilas e folhelhos (rochas que possuem grãos de tamanho muito pequeno) também podem ser alterados dando origem a uma mistura de caulinita e quartzo. A reação do feldspato potássico com água, em determinadas condições, resulta na formação da caulinita, sílica e hidróxido de potássio, como mostra a reação descrita pela equação 3.1 (Silva, 2007).



Os depósitos hidrotermais são formados por alteração da rocha granítica, devido à circulação de fluidos quentes provenientes do interior da crosta terrestre (Silva, 2007).

Solfaras são rochas alteradas pela ação de emanções vulcânicas ácidas, constituídas de vapor de água rico em enxofre. O principal uso do caulim solfara se dá na fabricação do cimento branco, no qual o conteúdo de sílica e sulfato não afeta as características finais do produto (Silva, 2007).

Os depósitos secundários são classificados em: caulim sedimentar, areia caulinitica e argilas plásticas, refratárias e silicosas. O caulim sedimentar, após o beneficiamento, possui mais de 60% em peso de caulinita. O produto do beneficiamento do caulim sedimentar é adequado para a indústria de papel. A areia caulinitica contém menos de 20% de caulinita, seu beneficiamento gera como subproduto areia que pode ser utilizada na construção civil. As argilas são compostas basicamente de caulinita, em

menores proporções possuem illita e montmorilonita (finamente dispersas), matéria orgânica e baixo teor de ferro. As argilas, geralmente, são utilizadas na indústria cerâmica (Silva, 2007).

O caulim sedimentar é raramente encontrado na forma pura. Normalmente, apresenta-se em íntima associação com outros minérios. Esta ocorrência é em pequenas quantidades ou em forma de traços, tornando difícil a sua identificação. O caulim sedimentar é facilmente distinguido do caulim residual (ou primário) pelo elevado teor de titânio. O óxido de titânio ocorre, principalmente, nas formas de anatásio e de rutilo (Azevedo, 1992).

As reservas mundiais de caulim são bastante abundantes e de ampla distribuição geográfica. Porém, apenas quatro países detêm cerca de 95% de um total estimado em 14,2 bilhões de toneladas: Estados Unidos (53%), Brasil (28%), Ucrânia (7%) e Índia (7%). No Brasil, os estados do Amazonas, Pará e Amapá detêm cerca de 91% das reservas nacionais, participando, respectivamente, com 63,4%, 18,9% e 8,9% do total (Silva, 2001) .

Os depósitos brasileiros de caulim situados nos estados do Amazonas, Pará e Amapá são do tipo sedimentar, caracterizando-se por grandes reservas e por possuírem várias aplicações industriais, principalmente em revestimento de papel (“coating” ou cobertura). Nos demais estados verifica-se uma predominância do caulim primário, originado tanto de alteração de pegmatitos como de intemperismo de granitos, destacando-se os estados de São Paulo, Goiás, Santa Catarina, Minas Gerais e Paraná (Silva, 2001). Normalmente, o caulim produzido nesta região é destinado à produção de cerâmicas (Silva, 2007).

3.3. Beneficiamento do caulim

As principais impurezas presentes nos minérios de caulim são óxidos de ferro e titânio, mica e feldspato. Tais impurezas alteram a cor e alvura do caulim, se presentes em altas concentrações podem comprometer a aplicabilidade industrial direta do minério, exigindo assim que o mesmo passe por operações de beneficiamento.

As operações de beneficiamento aplicadas ao minério são definidas de acordo com o uso a que ele se destina. Existem dois processos de beneficiamento: via seca e via

úmida. O beneficiamento a seco é aplicado a caulins com baixo teor de quartzo, com alvura elevada e distribuição granulométrica adequada (> 90% inferior a 2 μ m). Nesse processo, o caulim bruto é inicialmente fragmentado abaixo de 2,5cm; em seguida, passa por secagem em secadores rotativos. Na etapa seguinte, o caulim é pulverizado em moinhos de rolos, para então ser classificado por tamanho, segundo um processo denominado flotação com ar, no qual as partículas mais finas são conduzidas para o topo do separador por uma corrente de ar quente.

A maioria dos caulins não possui características adequadas para ser beneficiado por via seca, sendo, por isso, beneficiados por via úmida. Genericamente, o beneficiamento a úmido é composto por seis etapas: dispersão, desareamento, separação granulométrica em hidrociclone ou centrífuga, separação magnética, alveamento químico, separação sólido/líquido (Silva, 2007).

A etapa de dispersão objetiva transformar o caulim bruto em polpa. Isso é realizado sob agitação constante por meio da adição de água, dispersante químico e reagente para ajustar o pH. Após a etapa de dispersão realiza-se o desareamento, a fim de remover o material grosso (granulometria superior a 250 μ m) e/ou de densidade maior que da caulinita. A remoção de impurezas que prejudicam a alvura do caulim (anatásio, rutilo, hematita, magnetita, biotita, pirita e goethita) é realizada por meio de separação magnética. No entanto, normalmente, a separação magnética não é suficiente para alvejar o caulim até a alvura exigida pelas especificações comerciais, sendo, por isso, necessária uma etapa de alveamento químico. Este alveamento é realizado por lixiviação oxidante quando se deseja remover matéria orgânica e por lixiviação redutora quando se deseja remover ferro. Finalmente realiza-se a etapa de separação sólido/líquido em três etapas: espessamento, filtragem e secagem. Processos de delaminação, floculação seletiva e flotação também podem ser utilizados no beneficiamento por via úmida para aumentar a alvura do produto final (Silva, 2007).

3.4. Principais aplicações industriais do caulim

O caulim apresenta muitas aplicações industriais. Tais aplicações são decorrentes de suas diversas propriedades ópticas, químicas ou físicas, como: inércia química, cor branca, baixa condutividade térmica e elétrica, maciez e pouca abrasão, capacidade de cobrir superfícies quando usado como pigmento. De acordo com suas

características, o caulim pode ser usado nas indústrias de papel, cerâmica, tinta, plástico, concreto, cimento, vidro, borracha, cosméticos etc. Abaixo, destacam-se algumas de suas aplicações.

- Carga e cobertura para papel:

Até aproximadamente 20 anos atrás o caulim era o principal produto utilizado como carga na produção de papel. A carga incorporada à massa fibrosa (celulose) confere ao papel melhores características de impressão (por exemplo, receptividade à tinta e impermeabilidade) e um maior brilho, além de reduzir a quantidade de polpa de celulose necessária para sua produção. Quando usado como cobertura o caulim confere ao papel uma superfície mais lisa, com menos rugosidades, maior brancura, brilhante e opaca.

Atualmente com a modificação da rota de produção do papel de meio ácido para meio neutro-alcálico, o carbonato de cálcio tem sido amplamente utilizado como carga estabelecendo uma acirrada disputa de mercado pelos fabricantes desses dois minerais. As maiores vantagens do carbonato sobre o caulim são sua maior brancura e menor preço. No entanto, a substituição total do caulim por carbonato de cálcio não é viável, pois o papel revestido apenas com carbonato não apresenta brilho. O que normalmente se faz é uma mistura dos dois minerais industriais.

- Tintas:

As tintas constituem um significativo mercado para o caulim, embora os pigmentos inorgânicos mais utilizados sejam dióxidos de titânio, seguido pelo carbonato de cálcio. O caulim é utilizado em tintas, com a finalidade de promover maior estabilidade da suspensão, viscosidade, nivelamento ou acabamento, maciez, resistência após secagem e às intempéries (Silva, 2007).

- Plásticos e borrachas:

A função do caulim na manufatura de plásticos é promover um acabamento liso, ocultar as fibras, reduzir a contração e formação de fissuras durante o endurecimento do plástico. Normalmente é incorporado na forma hidratada ou calcinada e seu

principal mercado é como carga no recobrimento de canos de PVC. O caulim é a principal carga não negra utilizada na fabricação da borracha. Sua principal vantagem é promover o aumento nas resistências mecânicas, à abrasão e rigidez (Silva, 2007).

3.5. O mineral caulinita e sua classificação mineralógica

A composição química do mineral caulinita é $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$. Mineralogicamente, ele se enquadra na classe dos silicatos. Esta classe possui grande importância, pois 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos minerais comuns são silicatos (Dana e Hurlbut, 1974). Os elementos oxigênio e silício, bases dos grupos que estruturam os silicatos, correspondem a 70% da crosta terrestre. Os silicatos são formados por grupos aniônicos $[\text{SiO}_4]^{4-}$ que se constituem na unidade básica de todos os arranjos estruturais (Figura 3.1).

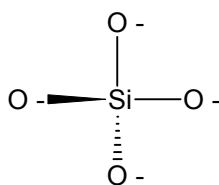







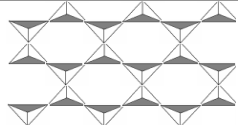
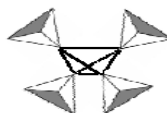
Figura 3.1 : Unidade básica dos silicatos.

Os átomos de oxigênio e silício são unidos por ligação covalente e todas as ligações oxigênio-silício possuem a mesma energia, sendo que esta energia é metade da energia total disponível para íon oxigênio. Desta maneira cada íon oxigênio pode ligar-se a outro íon silício e entrar em outro grupamento tetraédrico, unindo, assim, os grupos tetraedros através do oxigênio compartilhado. Esta participação pode envolver um, dois, três ou todos os quatro íons de oxigênio do tetraedro, resultando em uma diversidade de configurações estruturais. A tabela III.1 apresenta uma classificação dos silicatos de acordo com a configuração estrutural dos tetraedros.

A caulinita se enquadra no grupo dos filossilicatos. Esse grupo de silicatos se caracteriza pelo hábito achatado (ou em escamas), baixa dureza, baixa densidade e clivagem lamelar. As lamelas ou folhas são constituídas pelos tetraedros de silício/oxigênio estendidos indefinidamente ao longo do mineral. Na maioria dos filossilicatos a formação e união das folhas são viabilizadas por cátions e grupos OH. Outros exemplos de filossilicatos são: muscovita, biotita, pirofilita, serpentinita.

Normalmente, quando fragmentados, os argilominerais da classe dos filossilicatos sofrem quebras de ligações ao longo do plano basal (Xu et al., 2004).

Tabela III.1: Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos.

Classe	Arranjo dos tetraedros	Desenho do arranjo	Relação Si;O	Exemplo do mineral
Nesosilicatos	Um tetraedro - Grupos isolados $[\text{SiO}_4]^{4-}$		1;4	Olivina $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$
Sorosilicatos	Dois tetraedros - Grupos isolados $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$		2;7	Hemimorfita $\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$
Ciclossilicatos	Anéis		1;3	Berilo $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$
Inossilicatos	Cadeias simples		1;3	Enstatita $\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$
	Cadeias duplas		4;11	Tremolita $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$
Filossilicatos	Folhas		2;5	Caulinita $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Tectosilicatos	Estruturas tridimensionais		1;2	Quartzo SiO_2

A caulinita é um filossilicato de alumínio hidratado cuja fórmula da célula unitária é $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$. Quimicamente, sua composição é 39,5% Al_2O_3 , 46,5% SiO_2 e 14% H_2O .

Como um filossilicato, a caulinita é composta de camadas. Cada camada é constituída por duas unidades básicas: (i) folha de tetraedros formados por oxigênio e silício (elemento central) e (ii) folha de octaedros formados por oxigênio e alumínio (elemento central) (Figura 3.2).

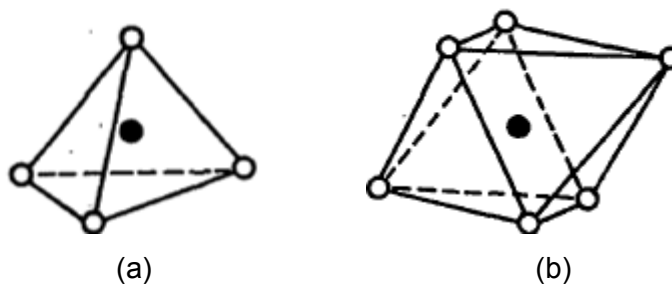


Figura 3.2: (a) tetraedros de oxigênio e silício, (b) octaedros de oxigênio e alumínio (Holtzman, 1959).

A união dos tetraedros de oxigênio e silício forma uma rede hidratada de composição $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$ (Figura 3.3). Por outro lado, a união dos octaedros de alumínio e oxigênio pode se constituir em uma estrutura saturada, na qual todas as ligações do alumínio são com grupos hidroxila (estrutura da gibbsita) como mostra a figura 3.4 (Holtzman, 1959).

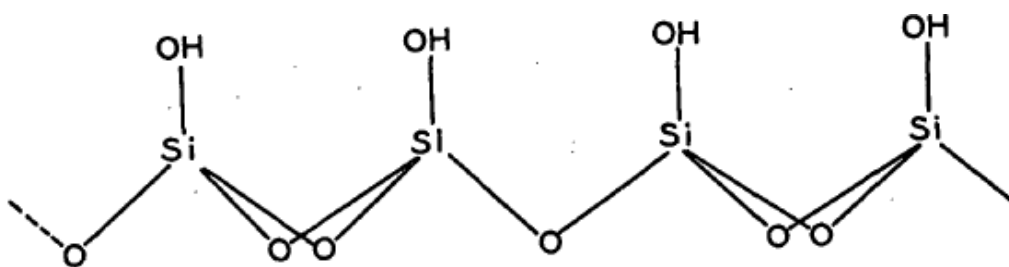


Figura 3.3: Rede hidratada de tetraedros de silício e oxigênio (Holtzman, 1959).

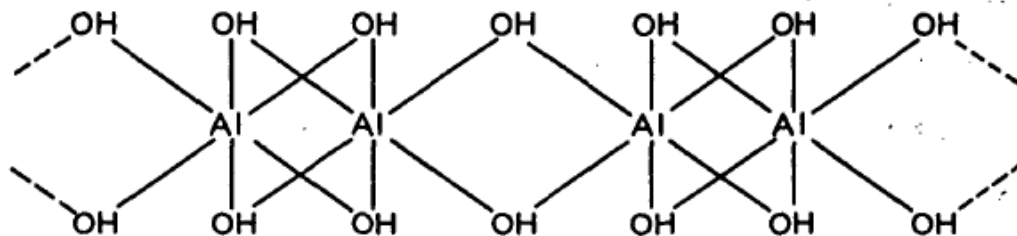


Figura 3.4: Estrutura da gibbsita, octaedros de alumínio saturados com grupos hidroxila (Holtzman, 1959).

Cada camada de caulinita é constituída pela união, através de oxigênios comuns, de uma folha de sílica hidratada com uma folha de gibbsita, conforme mostrado na figura 3.5.

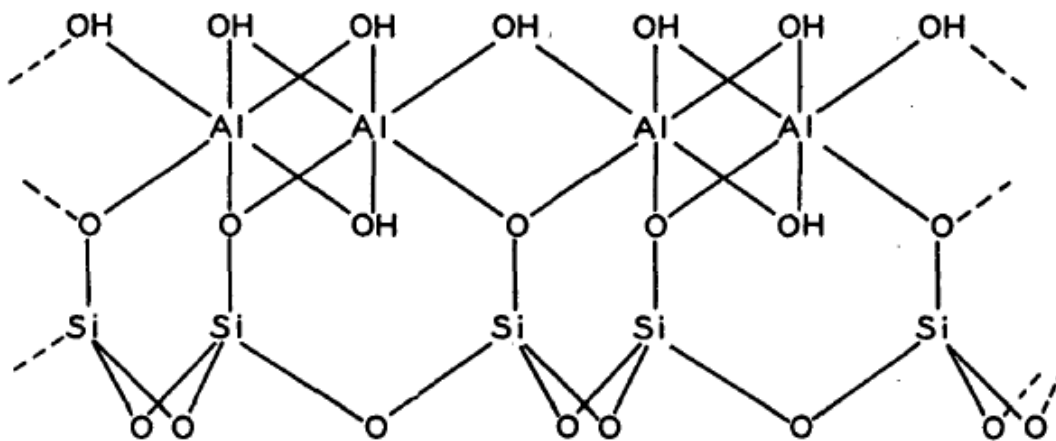


Figura 3.5: Estrutura da caulinita (Holtzman, 1959).

A união das duas folhas ocorre com a eliminação de água. A estrutura da caulinita não possui carga elétrica, uma vez que suas unidades formadoras são neutras e união entre elas também não causa déficit ou adição de carga. As camadas de caulinita são unidas entre si através de ligação de hidrogênio. Estas interações ocorrem entre um oxigênio pertencente à folha de tetraedros e um grupo hidroxila pertence à folha de octaedros. A estrutura do mineral caulinita apresenta de forma alternada uma folha de tetraedros e uma folha de octaedros (Figura 3.6).

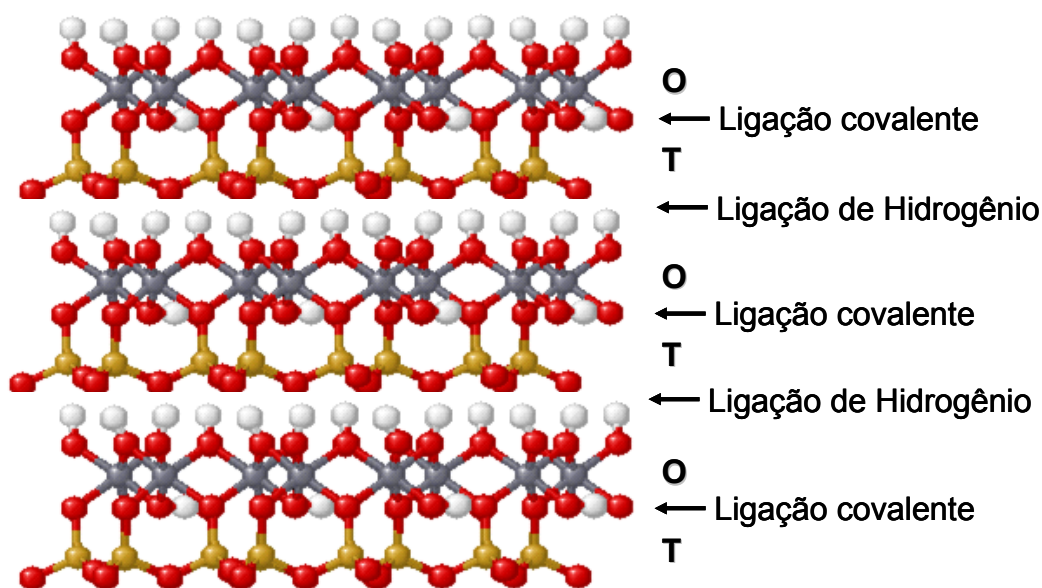


Figura 3.6: Estrutura da caulinita.

A estrutura cristalográfica da caulinita pode se apresentar altamente complexa, devido ao grande número de defeitos de empilhamento que podem ocorrer durante a formação dos depósitos. Hu e Liu (2003) estudaram quatro tipos diferentes de amostras de caulim por difração de raios-X. De acordo com a desordem e existência de cátions na estrutura da caulinita, principal constituinte do caulim, os minérios de caulim são considerados como moles ou duros. O caulim mole é constituído de caulinita ordenada e caulim duro é constituído de caulinita desordenada. A caulinita é considerada ordenada se apresentar Índice de Hinckely (HI) maior que 0,9 e desordenada se HI for menor que 0,9. De acordo com a escala proposta por Hinckely este índice pode ser calculado a partir de espectros de raios-X. Normalmente, em depósitos bauxíticos predomina-se o caulim duro.

3.6. Geração de carga e potencial zeta na caulinita

A geração de carga e a variação do potencial zeta estão intimamente relacionadas às condições de flotabilidade dos minerais. Em geral há três situações em que os minerais adquirem carga: (i) substituição isomórfica, (ii) adsorção nos pontos onde o mineral sofreu fragmentação e (iii) adsorção de íons na superfície do mineral.

Normalmente, na estrutura da caulinita ocorre substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} no plano basal, o que acarreta uma constante carga estrutural negativa nesses planos. (Hu e Liu, 2003). Comparativamente, a área de superfície do mineral nos planos

basais é bem maior que nos planos de borda, isso resulta em uma carga estrutural negativa para toda a partícula.

Köster et al. (1992) afirmam que a geração de carga negativa permanente na caulinita se deve a substituições isomórficas de íons Si^{4+} presentes em sua superfície por íons Al^{3+} , como mencionam Hu e Liu (2003). Além disso, Köster et al. (1992) também afirmam que podem ocorrer substituições de íons Al^{3+} por Mg^{2+} .

As ligações entre os átomos no plano basal da estrutura da caulinita são diferentes das ligações entre os átomos nos planos das bordas. O plano (001) é basal, (110) e (010) são planos de borda (perpendiculares aos planos basais). Normalmente, quando ocorre uma quebra ou fragmentação no plano basal, rompem-se ligações de hidrogênio e se a quebra ocorre nos planos de borda, rompem-se ligações covalentes, resultando em “sítios ativados” (carregados positivamente ou negativamente) ao longo da fratura. Hu e Liu (2003) propõem que a protonação e desprotonação a que os grupos hidroxila, situados nas bordas da estrutura, estão expostos em solução aquosa, resulta em uma geração de carga que varia segundo o pH do meio. Também pode ocorrer adsorção de outros íons, por exemplo, K^+ , nos sítios ativados pela quebra. Para Hu e Liu (2003), este efeito é o maior responsável pela geração de carga na superfície da caulinita.

Segundo Köster et al. (1992), pode haver na superfície da caulinita uma reversão de carga devido à adsorção de íons Al^{3+} . A figura 3.7 mostra o efeito de diferentes concentrações de Al^{3+} no sistema sobre o potencial zeta da caulinita, para valores de pH entre 4,2 e 5,8 (nesta região ocorre formação de hidroxicomplexos de alumínio). Uma concentração de Al^{3+} acima de 10^{-5}mol/l é suficiente para provocar a reversão de carga. A figura 3.7 apresenta duas curvas sendo que em uma delas a concentração de cátions Al^{3+} foi ajustada por meio da adição do sal AlCl_3 e, na outra curva, a concentração de cátions Al^{3+} foi ajustada por meio da adição do sal $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Pode-se observar também, através da figura 3.7, que o tipo de contra-íon interfere no potencial zeta do mineral.

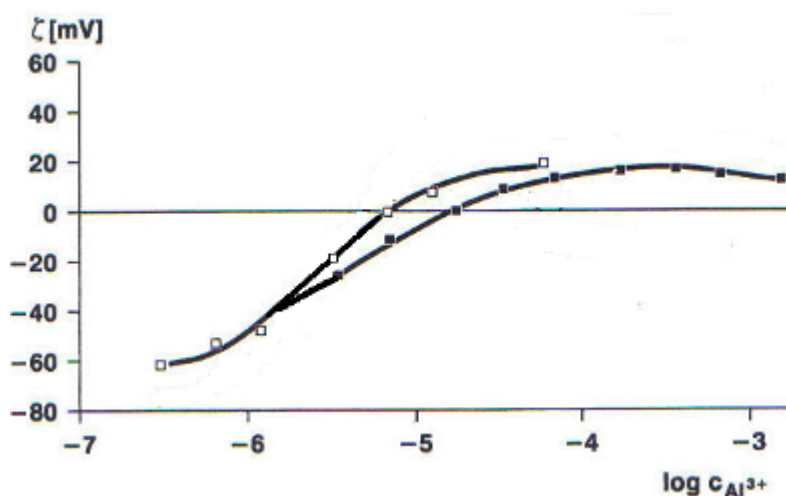


Figura 3.7 : Variação do potencial zeta da caulinita em função da concentração de (■) sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e (□) cloreto de alumínio (AlCl_3), para valores de pH entre 4,2 e 5,8. (Adaptado de Köster et al., 1992).

De acordo com Holtzman (1959), quando a caulinita adquire carga elétrica através da adsorção de ânions nas faces (planos basais) do mineral, a seletividade na adsorção não depende de locais de insaturação, mas particularmente da capacidade do ânion formar ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila expostos.

A adsorção preferencial de ânions está relacionada à natureza das partículas minerais, aos contra-íons que a rodeiam, à distância entre eles e às características da superfície da partícula. Os contra-íons formam a camada difusa da dupla camada elétrica. Se os contra-íons estiverem mais distantes da superfície que o plano de Stern, acredita-se que sua concentração aumenta exponencialmente à medida que se aproxima da superfície da partícula. A existência da dupla camada é consequência da superfície negativamente carregada da caulinita (Holtzman, 1959).

A medida do potencial zeta de um mineral depende de vários fatores, como pH da solução, força iônica da dispersão, composição e propriedades da superfície do mineral. Hu e Liu (2003) afirmam que o valor do potencial zeta da caulinita é reflexo do potencial medido no plano de cisalhamento entre o líquido circundante à superfície do plano basal (001). Já Johnson et al. (2000) afirmaram que o valor medido do potencial zeta da caulinita é um resultante dos potenciais das arestas e faces das partículas. A figura 3.8 apresenta as curvas de potencial zeta da face e aresta da caulinita propostas por eles.

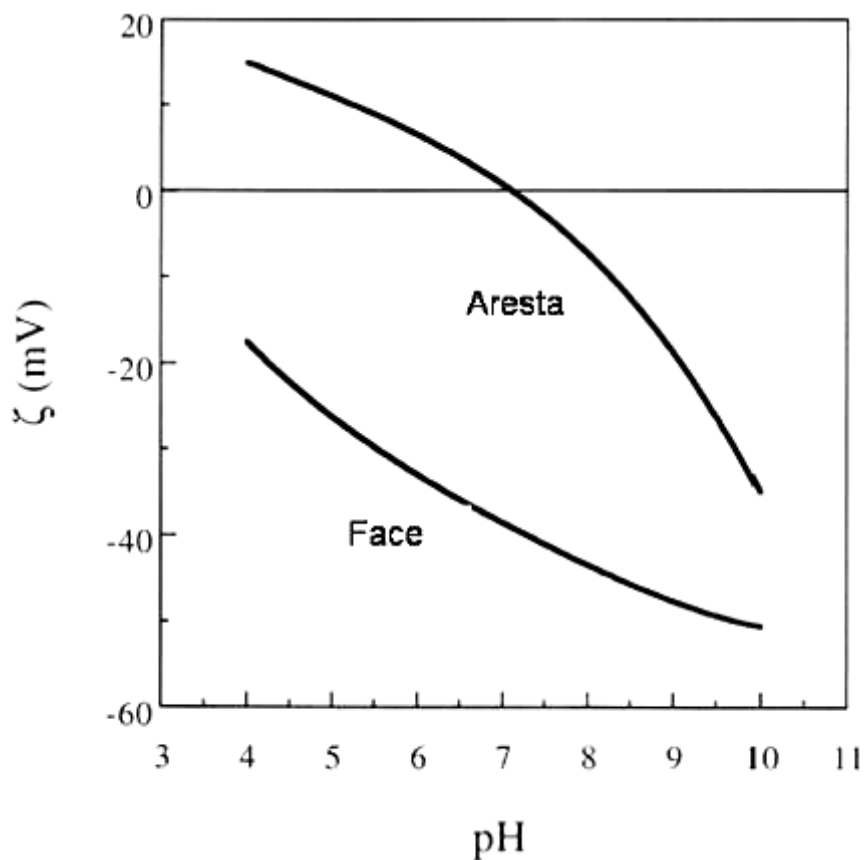


Figura 3.8: Potencial zeta (ζ) dos planos de aresta e face da superfície da caulinita em função do pH. (Adaptado de Johnson et al., 2000)

O potencial zeta de um mineral é fortemente influenciado por sua composição química. Hu e Liu (2003) avaliaram como o potencial zeta do caulim é influenciado pelo teor de óxidos. Os autores fixaram o pH da suspensão em 7,3 e fizeram medidas de potencial zeta em função da concentração (%peso) de Al_2O_3 e SiO_2 em amostras de caulim. Segundo os autores Al_2O_3 causa um aumento no valor do potencial zeta, enquanto SiO_2 causa um decréscimo no valor do potencial zeta. O coeficiente de correlação calculado por eles para a influência de SiO_2 no PIE é -0,93, já para a influência de Al_2O_3 o valor determinado para o coeficiente é +0,77, conforme mostrado na figura 3.9.

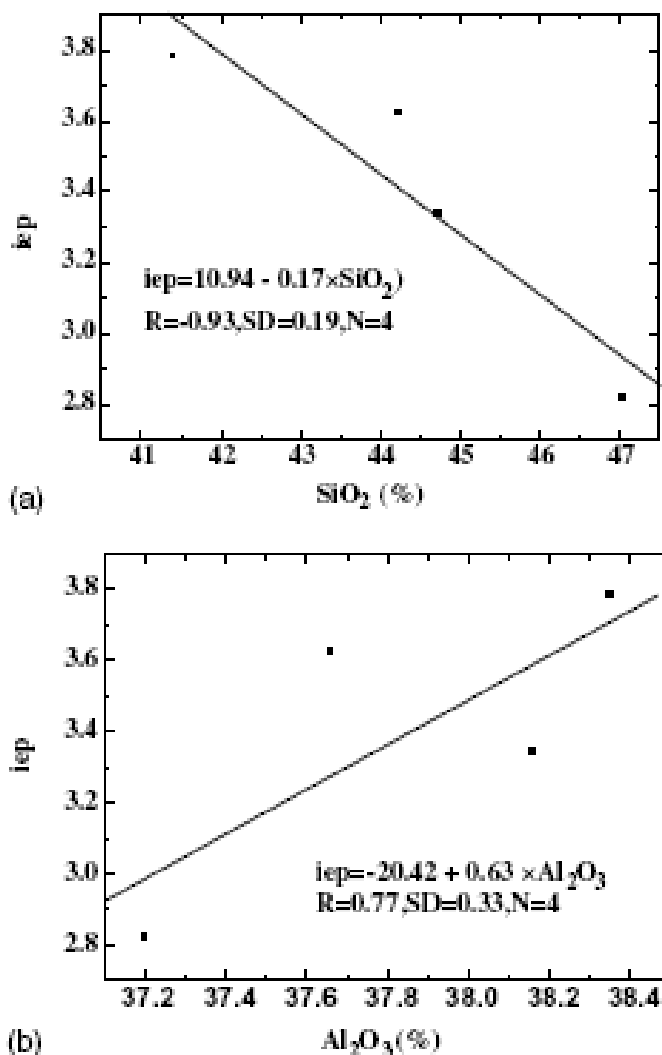


Figura 3.9: Gráfico da variação do ponto isoelétrico em função da composição química para diferentes caulins. (a) em função da %peso de SiO₂ e (b) em função da %peso de Al₂O₃. (Hu e Liu, 2003)

3.7. Estudos de flotação de caulinita

Poucos são os estudos relacionados à flotação de caulinita e grande parte deles são relativos à flotação reversa de minérios bauxíticos, uma vez que a ganga aluminossilicática presente nesses minérios é a maior responsável pelos altos teores de sílica reativa, indesejável no processo Bayer. Grande parte desses trabalhos é publicada em periódicos de pouca circulação.

Os depósitos da rocha bauxita contêm uma diversidade de minerais. Os principais minerais-minério que os constituem são os chamados oxi-hidróxidos de alumínio,

principalmente gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$) e diásporo ($\text{AlO}(\text{OH})$). As principais impurezas presentes nos minérios de bauxita são aluminossilicatos e minerais de ferro e titânio. Os principais minerais que compõem a ganga aluminossilicática são: caulinita, pirofilita e ilita, sendo a caulinita a espécie mineral mais abundante nos minérios bauxíticos brasileiros.

Os depósitos bauxíticos atuais ainda têm permitido o aproveitamento de bauxitas com alto teor de alumina. No entanto, as empresas têm se tornado atentas à possível escassez e, por isso, investido na busca de processos que permitam a utilização de minérios marginais, que hoje são considerados estéril devido ao elevado conteúdo de aluminossilicatos.

Um grupo de pesquisadores chineses (Yuehua et al., 2004; Zhao et al., 2003; Wang et al., 2004; Yuehua et al., 2005, Hu et al.; 2003a) têm se empenhado no estudo de flotação reversa de diásporo, o principal mineral de alumínio presente nos minérios bauxíticos chineses. Os minérios bauxíticos chineses são caracterizados por baixa relação mássica $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, usualmente entre 5-8 (Yuehua et al., 2004). O ideal para a alimentação do processo Bayer é uma relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ maior que 10, assim a bauxita chinesa não pode ser enviada diretamente para o processo Bayer. Sinterização ou combinação de sinterização com processo Bayer são frequentemente utilizadas para tratar o minério. No entanto, estes processos causam um oneroso consumo energético, que às vezes chega a inviabilizar a utilização do minério (Yuehua et al., 2004).

A presença de caulinita e de outros aluminossilicatos é abundante nas frações mais finas de minérios bauxíticos. Devido à aplicabilidade na separação de partículas minerais finas, a flotação pode ser uma das soluções para se obter produtos compatíveis com as necessidades da alimentação do processo Bayer.

A flotação é um método de concentração que explora as diferenças entre as propriedades físico-químicas das superfícies minerais de maneira a promover uma adesão seletiva de uma(s) determinada(s) partícula(s) mineral(is) em uma bolha de ar. A adesão irá ocorrer com sucesso se a partícula possuir um elevado grau de hidrofobicidade. A hidrofobicidade pode ser natural ou induzida. Como a grande maioria dos minerais é não hidrofóbica, a hidrofobização da superfície é feita pela

adição de reagentes (coletores), que se adsorvem na superfície. No entanto, encontrar coletores que se adsorvam seletivamente nas espécies minerais desejadas, oferecendo uma separação eficiente, pode não ser uma tarefa muito fácil. Por isso, estudos fundamentais das propriedades das superfícies minerais são de grande valia quando se busca novas rotas de processo por flotação. Na flotação de bauxita buscam-se reagentes que explorem as diferenças no número de sítios Al—O e principalmente Si—O existentes nos minerais de alumínio e na ganga aluminossilicática.

Hu et al. (2003b) realizaram um estudo de caráter fundamental, no qual amostras minerais puras de diásporo, caulinita, ilita e pirofilita foram submetidas a medidas de ângulo de contato, medida de potencial zeta dos minerais e testes de microflotação. A figura 3.10 mostra a variação do potencial zeta em água em função do pH. Os pontos isoelétricos (PIE) da pirofilita, ilita, caulinita e diásporo foram 2,4, 2,8, 3,6 e 6,4, respectivamente.

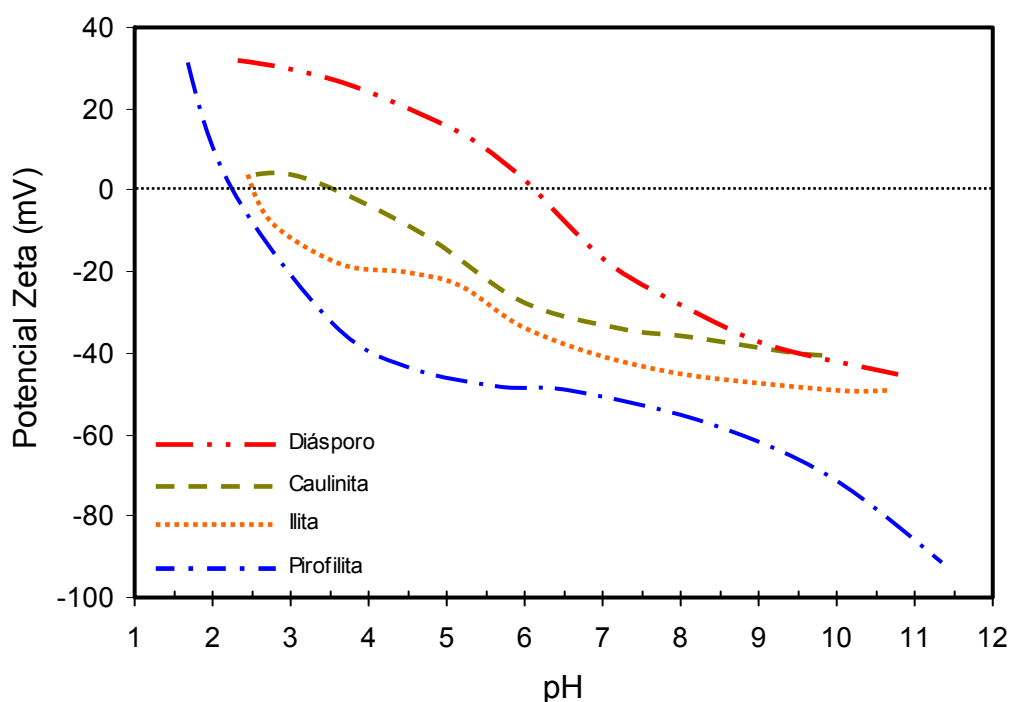


Figura 3.10: Curvas de potencial zeta em função do pH em solução de KCl 10^{-3} mol/L. (Adaptado de Hu et al., 2003b).

Pela curva apresentada, e supondo um mecanismo de adsorção eletrostática do coletor na superfície dos minerais, duas propostas são feitas pelos autores chineses. A

primeira é o uso de coletores aniônicos, como o oleato de sódio, em faixa de pH ácido (entre 4 e 6), onde todos os aluminossilicatos possuem carga negativa e o diásporo carga positiva. Nesse caso, o coletor se adsorve na superfície do diásporo e realiza-se a flotação direta. A segunda hipótese é a flotação reversa do diásporo com o uso de coletores catiônicos, tais como aminas. O foco desta dissertação é a flotação de caulinita, assim apenas a segunda hipótese será desenvolvida nesta revisão bibliográfica.

O efeito da adsorção do reagente dodecilamina nos minerais pode ser observado nas curvas de ângulo de contato em função do pH, apresentadas na figura 3.11. O grau de hidrofobicidade é tanto maior quanto maior o ângulo de contato (θ). O gráfico (a) mostra apenas medidas para aluminossilicatos em água. Um mineral é considerado hidrofóbico se apresentar ângulo de contato maior que 60° . Estes resultados sugerem que a pirofilita apresenta moderado grau de hidrofobicidade natural, enquanto caulinita e ilita não apresentam hidrofobicidade natural, $\theta < 20^\circ$. O ângulo de contato medido para o diásporo foi zero. A adição de amina, um coletor catiônico, ao sistema causa um aumento na hidrofobicidade de todos os minerais. O ângulo de contato para a pirofilita atinge valores acima de 65° , o ângulo de contato da caulinita e ilita passa de 20° a aproximadamente 40° e 50° respectivamente. Para o diásporo há um aumento moderado no ângulo de contato de 0° para 20° (Hu et al., 2003b). Estes resultados indicam uma possibilidade de flotação de aluminossilicatos com dodecilamina.

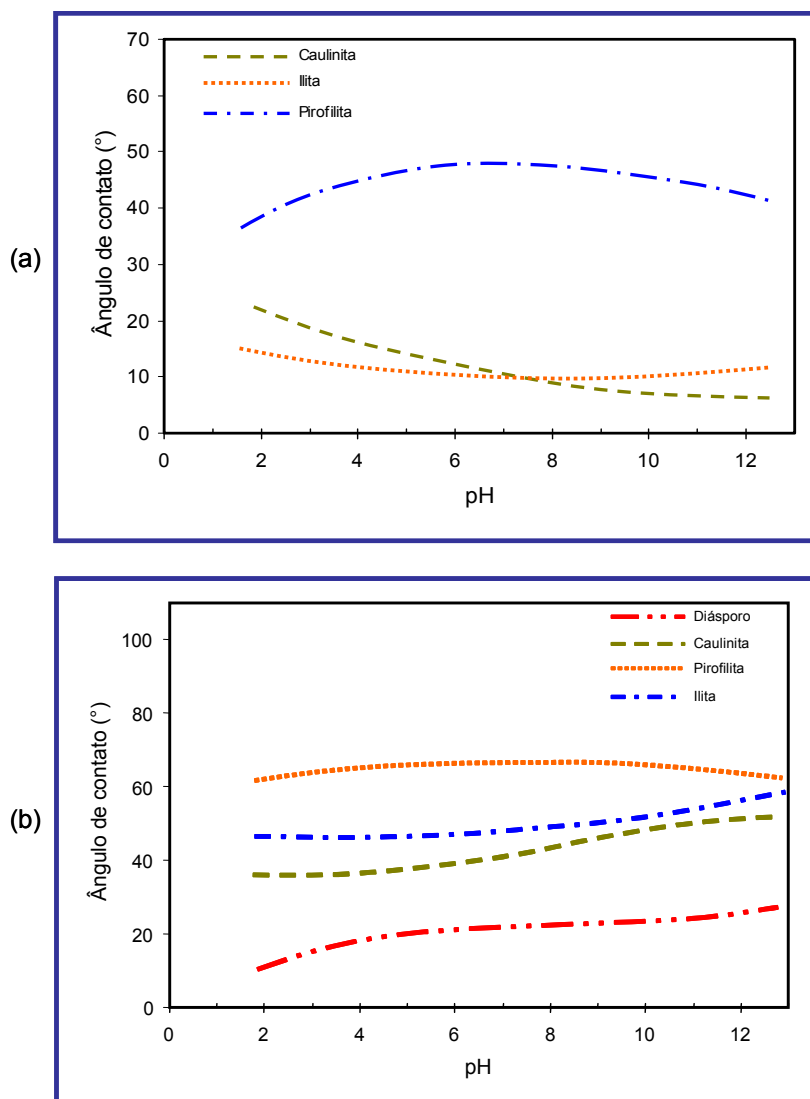


Figura 3.11: Ângulo de contato em função do pH em água (a), e em 2×10^{-4} mol/L de dodecilamina (b). (Hu et al., 2003b)

A figura 3.12 apresenta as curvas de flotabilidade dos minerais puros com coletor catiônico. O gráfico (a) apresenta os resultados com dodecilamina (DDA) e o (b) com um sal quaternário de amônio. Em ambos os casos observam-se uma satisfatória coleta dos aluminossilicatos em meio ácido. O poder de coleta dos aluminossilicatos segue a mesma ordem de molhabilidade apresentada na figura 3.11 (ângulo de contato).

Segundo Hu et al. (2003) a recuperação de minerais de alumínio na flotação é afetada pela quantidade de caulinita presente no minério. Alta concentração de caulinita reflete

em menor recuperação de minerais de alumínio. Segundo os autores, na fragmentação, o número e natureza de ligações quebradas são diferentes para cada um dos minerais, e isto interfere na flotação.

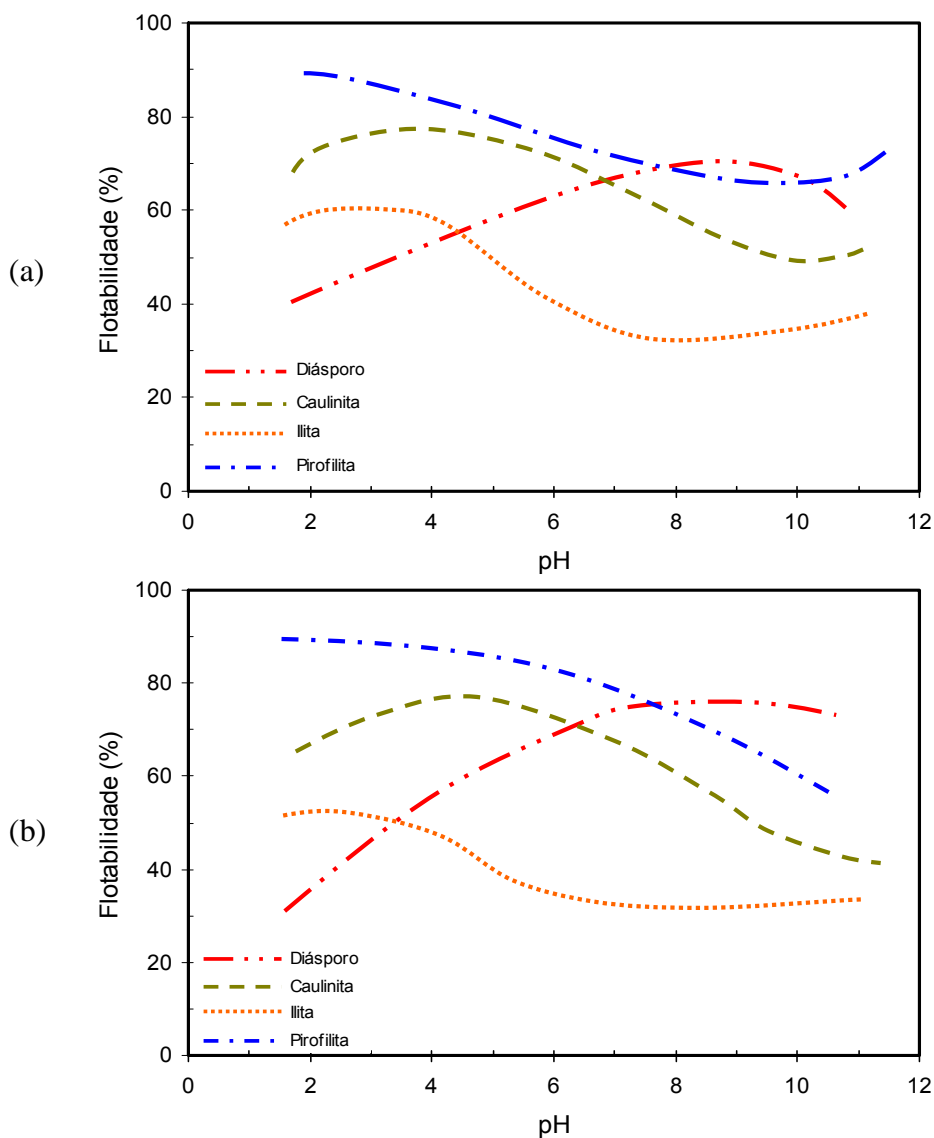


Figura 3.12: Curvas de flotabilidade em função do pH com dodecilamina, 2×10^{-4} mol/L (a) e um sal quaternário de amônio, 2×10^{-4} mol/L (b). (Hu et al., 2003b)

Eles apresentam a seguinte ordem para razão do número de ligações entre Al—O e Si—O rompidas: diásporo>>caulinita>ilita>pirofilita. Esta ordem é inversa à ordem apresentada para hidrofobicidade desses minerais com adição de coletor catiônico (DDA) como mostra a figura 3.11. Isso sugere que a razão entre ligações Al—O e Si—O rompidas nas superfícies de borda influi nas propriedades superficiais do

mineral e na sua resposta à ação do coletor. A baixa razão para pirofilita e illita resulta em uma maior adsorção de coletor catiônico, conseqüentemente maior flotabilidade. Entre os três argilo-minerais a caulinita apresenta o maior número de ligações Al—O quebradas durante a fragmentação, conseqüentemente, maior razão entre ligações Al—O e Si—O rompidas. Desta maneira, suas propriedades superficiais são mais parecidas com as propriedades superficiais do diásporo, o que dificulta a seletividade na flotação causando uma menor recuperação do mineral minério.

Comparando-se a figura 3.12 com a figura 3.13, observa-se que a flotabilidade do diásporo é maior para concentrações maiores de dodecilamina. Acredita-se que haja mecanismo de adsorção por ligação de hidrogênio entre a parte polar da amina e os sítios da superfície onde existam hidroxicomplexos de alumínio. A figura 3.14 apresenta o diagrama de equilíbrio de Al^{3+} , onde se percebe a coexistência (em solução) de Al^{3+} , AlOH^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ na faixa de pH 4 (Palmer et al. 1975). Nos aluminossilicatos, ocorreria um efeito de soma entre a adsorção eletrostática da amina nos sítios onde ligações Si-O são expostas e a adsorção por ligação de hidrogênio nos sítios onde ligações Al-O são expostas (devido à formação dos hidroxicomplexos).

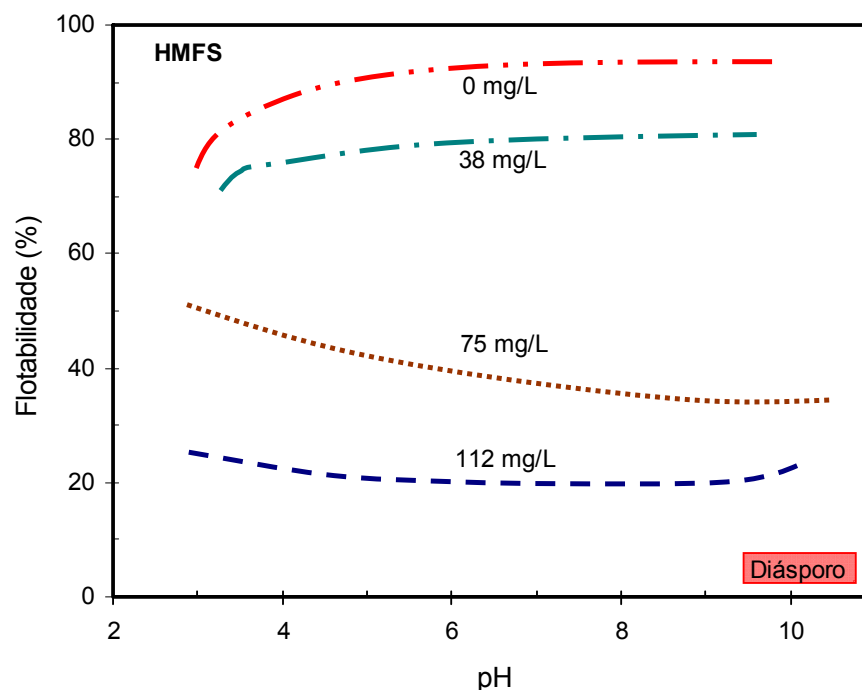


Figura 3.13: Efeito da adição de hexametáfosfato de sódio na flotabilidade do diásporo com dodecilamina 3×10^{-4} mol/L (Xu et al., 2004).

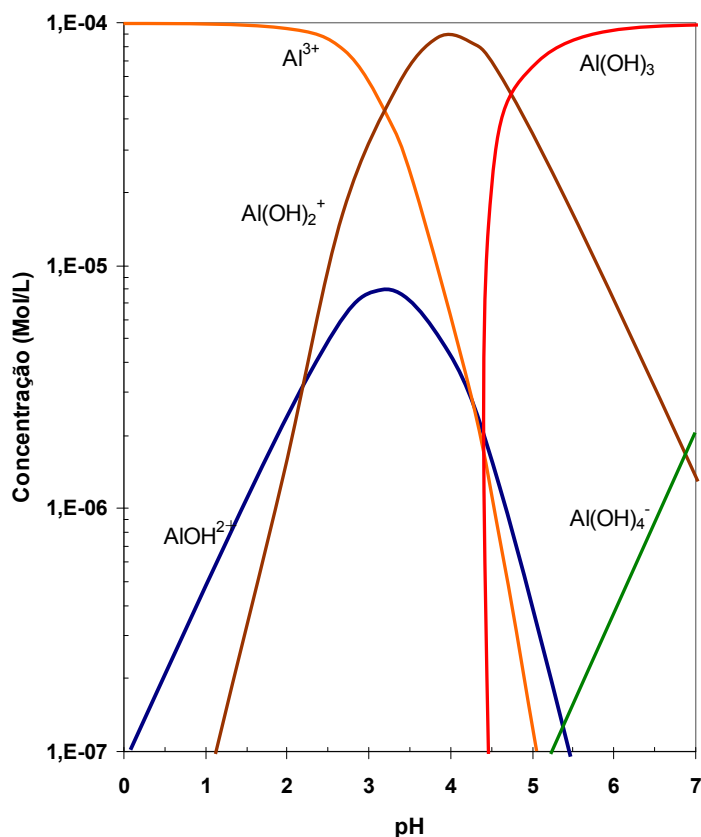


Figura 3.14: Diagrama de equilíbrio do alumínio em função do pH para uma solução de 1×10^{-4} mol/L de Al^{3+} (Palmer et al., 1975).

A caulinita é constituída por camadas formadas pela união de duas estruturas diferentes, por isso apresenta diferentes propriedades superficiais e composição química em cada uma das faces ou superfície de suas camadas. Uma das faces da camada da caulinita (001) contém os octaedros de alumínio voltados para a superfície e a outra face (00 $\bar{1}$) contém os tetraedros de silício, como se vê na figura 3.15.

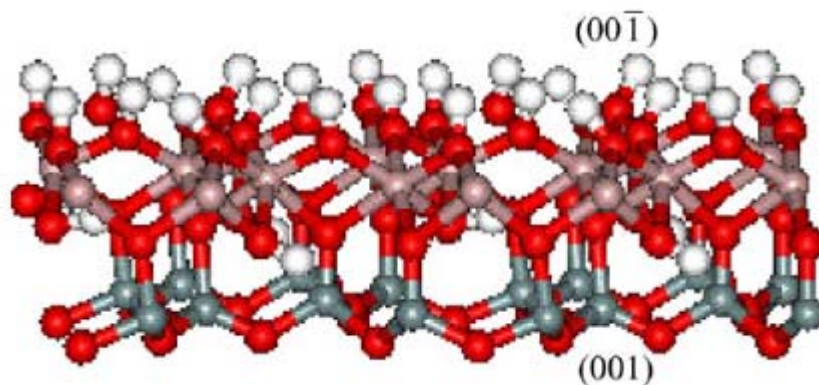


Figura 3.15: Estrutura cristalográfica da caulinita. (Yuehua et al., 2004)

Para um dado sistema, quanto menor a energia de adsorção mais favorável ela será. A partir de cálculos de energia de adsorção, Yeuhua et al. (2005) afirmam que a adsorção de dodecilamina (DDA) é preferencial na face (001) (tetraedros de silício), uma vez que existe uma barreira de energia muito maior para adsorção de DDA no plano (00 $\bar{1}$) (785KJ/mol para uma distância entre a molécula e o plano de 0,286nm) que no plano (001) (101KJ/mol para uma distância entre a molécula e o plano de 0,266nm). Desta maneira, o plano (00 $\bar{1}$) tende a ficar mais hidrofílico que o plano (001).

Com intuito de minimizar a exposição da superfície mais hidrofílica das partículas de caulinita e aumentar sua flotabilidade, Yuehua et al. (2004) propõem o uso de macromoléculas-assistentes (polímeros) que agem como floculantes formando flóculos hidrofóbicos de caulinita. Como o coletor se adsorve preferencialmente na superfície cujas ligações Si—O estão expostas, o polímero deve ter afinidade pela superfície cujas ligações Al—O estão expostas. O modelo de macromolécula-assistente para a flotação de caulinita está esquematizado na figura 3.16.

As poliacrilamidas são polímeros floculantes que contêm grupos —O— e COO⁻. Estes grupos podem formar ligações de hidrogênio com os grupos OH ligados a átomos de alumínio. A adsorção das macromoléculas do polímero é preferencial no plano onde há maior disponibilidade de alumínio, e na busca de uma condição de menor energia, as respectivas faces com polímeros de duas partículas se aderem uma à outra. Desse modo, a superfície com maior disponibilidade de Si-O se volta para a solução, favorecendo a adsorção de mais amina no flóculo como um todo, aumentando a flotabilidade da caulinita. A figura 3.16 apresenta um esquema da disposição do flóculo e a figura 3.17 os resultados de testes de microflotação tendo dodecilamina como coletor e poliacrilamida modificada (PAAM), como floculante. Esses resultados mostram o aumento promovido pela presença deste último reagente no sistema. As concentrações dos reagentes não foram mencionadas pelo autor.

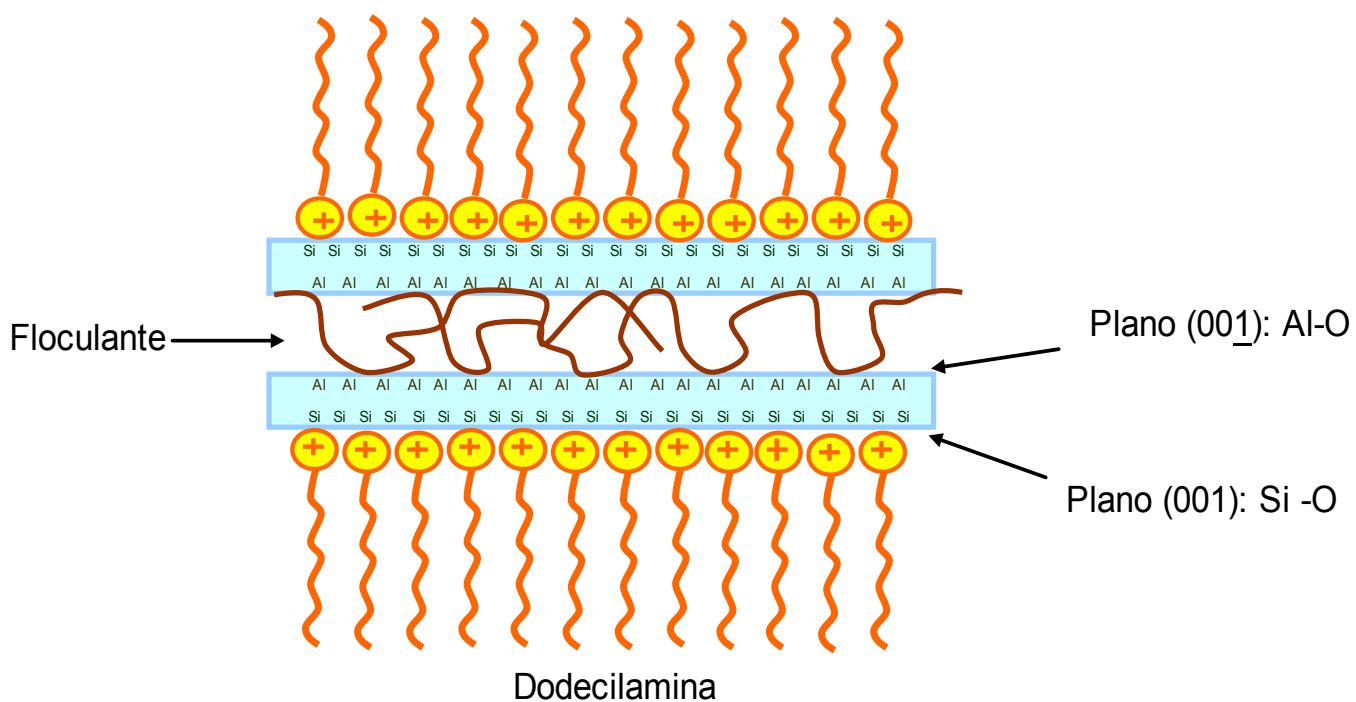


Figura 3.16: Esquema de formação do floculo de caulinita na presença de amina e flocculante. (Yuehua et al., 2004)

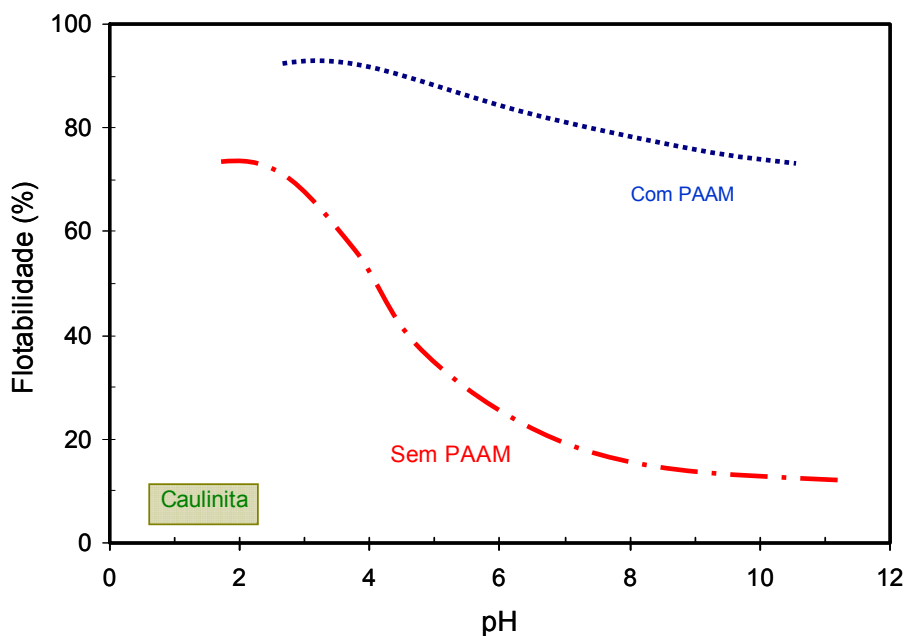


Figura 3.17: Efeito da adição de poliacrilamida modificada (PAAM) na flotabilidade da caulinita com dodecilamina. (Yuehua et. al., 2004)

Silva et al. (2006) apresentaram resultados de testes de microflotação em tubo de Hallimond com uma amostra de minério de caulim proveniente da província pegmatítica de Borborema (NE do Brasil). Os testes foram realizados em pH 4 utilizando várias concentrações do coletor catiônico *Duomeen T*, fabricado pela empresa Akzo Nobel. Os autores obtiveram bons resultados como mostra a figura 3.18.

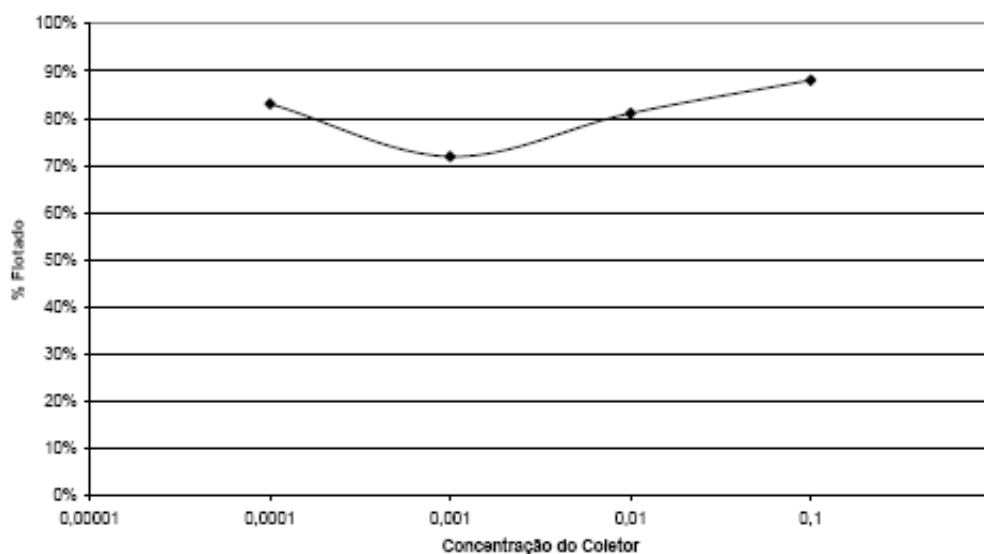


Figura 3.18: Flotabilidade do caulim para diversas concentrações de coletor Duomeen T em pH 4. (Silva et al., 2006)

Para o reagente estudado, a melhor concentração de coletor foi de 10^{-1} g/L, com uma recuperação média de 88%. Porém os autores afirmam que essa concentração é proibitiva para uma operação em escala industrial, tendo em vista a quantidade de reagente consumido. Assim, eles sugerem que estudos em maiores escalas devem ser realizados com a concentração de 10^{-4} g/L, a qual recuperou 83% do caulim.

Cao et al. (2008) apresentam resultados de testes de microflotação com caulinita utilizando três coletores diferentes, todos pertencentes à família das aminas: dodecilamina (DDA – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$); N,N-dimetildodecilamina (DRN_{12} – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_2)_3$) e N-dodecil-1,3-propanodiamina (DN_{12} – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$). Os testes foram realizados com 3 g de amostra em célula de 40mL. As curvas de recuperação em função do pH indicam que o poder de coleta segue a seguinte ordem: $\text{DN}_{12} > \text{DRN}_{12} > \text{DDA}$, sendo que a recuperação com os reagentes DRN e DDA diminui com a elevação do pH. Em toda faixa de pH a

recuperação com o coletor DN atingiu valores entre 80 e 90%. Medidas de potencial zeta indicam a mesma ordem quando se avalia o incremento de carga positiva que estes reagentes causam no potencial zeta da caulinita. Os autores também afirmam, a partir de cálculos quânticos envolvendo eletronegatividade do átomo nitrogênio, que o íon DN^+ possui maior intensidade positiva que DRN^+ e DDA^+ , o que resulta em uma adsorção mais forte ou estável quando comparada à adsorção dos outros dois reagentes.

Hu et al. (2003a) estudaram a flotabilidade de caulinita com CTAB. Os resultados obtidos por eles mostram uma boa recuperação, aproximadamente 80%, da caulinita em pH ácido. A partir de estudos de espectroscopia no Infravermelho os autores mostram que no pH básico há uma maior adsorção do CTAB, o que indica que o mecanismo da adsorção deve ser predominantemente eletrostático. Os autores explicam a maior flotabilidade em pH ácido pelo fenômeno de agregação. Segundo eles, nesta faixa de pH o plano de borda possui carga positiva e o plano basal possui carga negativa, desta maneira as partículas se interagem entre si formando uma estrutura agregada, conhecida como castelo de cartas. No pH básico ambos os planos possuem carga negativa, não havendo assim como ocorrer a agregação.

Zhang et al. (2008c) testaram o depressor BK501 para remoção de caulinita em um minério bauxítico cujo principal mineral de alumínio é o diásporo. Os testes foram realizados em células de 30mL com 2g de mineral e coletor catiônico (YC), uma amina de cadeia longa. Os resultados indicam que o BK501 é capaz de deprimir o diásporo e, além disso, favorecer a flotabilidade da caulinita. A partir de medidas de potencial zeta e estudos de espectroscopia no infravermelho os autores afirmam que a maior flotabilidade da caulinita na presença do depressor BK500 se deve ao fato da caulinita se tornar mais negativa na presença do depressor, o que favorece a adsorção do coletor catiônico. Os autores realizaram testes de flotação, em pH próximo a 6, com uma amostra sintética de bauxita (diásporo e caulinita, 2:1, respectivamente). Sem a etapa de deslamagem antes da flotação obteve-se 77,59% de recuperação da alumina e relação mássica alumina/sílica (A/S) de 10,74. Com a etapa de deslamagem, anterior à flotação, a recuperação e a relação mássica alumina/sílica aumentaram para, respectivamente 80,12% e 10,79.

Zhao et al. (2003) estudaram o comportamento da flotação de aluminossilicatos (caulinita, illita e pirofilita) com o reagente catiônico N-(3-aminopropil)-dodecanoamida. Segundo os autores, o mecanismo de adsorção do coletor em pH ácido ocorre por atração eletrostática e, em pH básico, por ligação de hidrogênio. Em pH ácido a caulinita tem sítios Al-O^- e Si-O^- expostos nos planos de aresta e sítios negativos nos planos de base que são resultantes de substituições isomórficas. Em pH básico o coletor se adsorve através de ligações de hidrogênio nos sítios Al-OH e Si-OH presentes na superfície das partículas minerais. Os autores verificaram uma maior recuperação de caulinita em pH ácido do que básico, eles justificam esse fato afirmando que a adsorção por mecanismo eletrostático resulta em uma ligação mais intensa do que a adsorção por ligação de hidrogênio.

Li e Gallus (2007) estudaram a adsorção de brometo de dodecil trimetilamônio (DDTMA), brometo de hexadecil trimetilamônio (comercialmente conhecido como brometo de cetil trimetilamônio – CTAB) e mistura dos dois reagentes em caulinita. A diferença entre os dois surfatantes é que o primeiro possui uma cadeia carbônica constituída por 12 carbonos e o segundo por 16 carbonos. A adsorção de cátions, como DDTMA^+ e CTAB^+ , em argilas minerais foi inicialmente atribuída à troca catiônica. Apenas depois de meados dos anos 90 surgiram trabalhos que sugeriam que a adsorção de cátions também poderia ocorrer por ligação de hidrogênio (Li e Gallus, 2007). Os resultados obtidos pelos autores indicam que o tamanho da cadeia carbônica tem uma mínima influência na adsorção por troca catiônica e que uma longa cadeia carbônica promove uma adsorção mais intensa do surfatante sobre o mineral.

Zhang et al. (2008a) avaliaram, a partir de testes de microflotação em células de 40 mL com 3 g de mineral, o desempenho de dois reagentes na recuperação de caulinita e diásporo: N,N-dietildodecilamina (DEN_{12}) e N,N-dimetildodecilamina (DRN_{12}). A diferença entre os dois reagentes é a quantidade de carbonos presentes nos dois grupos ligados ao nitrogênio (N), 2 carbonos para o DEN_{12} e 1 carbono para o DRN_{12} . Os testes de microflotação indicaram que ambos se apresentavam como potenciais coletores seletivos para o sistema diásporo-caulinita, uma vez que, nos testes com a caulinita, obteve-se uma boa recuperação, o que não aconteceu nos testes realizados com diásporo. Os autores realizaram testes de flotação com uma amostra artificial, composta por eles, de caulinita e diásporo (na proporção de 1:2) em pH entre 5,5 e 6. A relação mássica alumina/sílica na amostra artificial era de 4,76. O melhor

desempenho foi obtido nos testes com o coletor DEN₁₂. A recuperação de caulinita foi de 70,05% e a relação mássica alumina/sílica final atingiu 45,4. Segundo os autores, análises no infravermelho, estudos de potencial zeta e cálculos quânticos, indicam uma interação eletrostática mais intensa dos coletores com a caulinita do que com o diásporo, e que quanto mais carbonos estiverem presentes nos grupos ligados ao N do coletor mais intensa será a interação, por isso o coletor DEN₁₂ apresentou melhores resultados do que o DRN₁₂ nos testes de flotação com a amostra artificial.

De acordo com Chen et al. (2008), uma operação de moagem seletiva é a chave para se obter eficiência na dessilicção, uma vez que o diásporo e os aluminossilicatos estão intimamente disseminados nos minérios bauxíticos e possuem uma fina distribuição granulométrica. No entanto, a operação de cominuição deve ser bem controlada para evitar sobre-moagem e, conseqüentemente, prejudicar a flotação. Os autores submeteram a amostra a experimentos de moagem com controle de tempo a fim de determinar o tempo ótimo para moagem, nesse caso quatro minutos. A tabela III.2 mostra as relações mássicas alumina sílica (A/S) obtidas para cada fração granulométrica.

Tabela III.2: Análise granulométrica do material moído. (Adaptado de Chen et al., 2008)

Fração granulométrica/mm	Recuperação em massa (%)	Recuperação acumulada (%)	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂	A/S
+ 0,147	14,32	14,32	63,10	9,39	6,72
+ 0,104	9,66	23,98	62,73	10,89	5,76
+ 0,074	6,61	24,59	61,33	11,82	5,19
+ 0,045	13,18	37,77	61,91	11,45	5,41
+ 0,038	6,27	44,04	61,07	11,66	5,24
+ 0,021	6,76	50,80	61,06	12,29	4,97
+ 0,021	49,20	100,00	57,20	18,27	3,13
Total	100,00		59,73	14,53	4,11

O minério que alimentou a moagem apresentava A/S de 4,11. Observa-se que as frações mais grossas possuem uma relação mássica mais elevada que as frações mais finas. Os autores propõem, para beneficiar este minério, uma técnica chamada por eles de bi-flotação. A bi-flotação direciona uma fração granulométrica do material para a flotação direta e outra fração para a flotação reversa. Os autores ressaltam que a granulometria de corte deve ser bem determinada a partir de testes preliminares. Neste caso, a granulometria de corte adotada foi 0,045 mm. A bi-flotação foi testada

em escala piloto. A recuperação de alumina obtida foi de 80,18% e A/S final atingida para o concentrado de 9,37%. Zhang et al. (2008b) afirma que a bi-flotação é uma atrativa tecnologia para o futuro, uma vez que combina as vantagens da flotação normal e da flotação reversa.

Wang et al. (2004) apresentaram resultados de testes de flotação reversa de diásporo em escala de bancada com uma amostra proveniente de Hena (teor de caulinita menor que de outros aluminossilicatos). Como coletores foram usados dodecilamina (DDA), brometo de cetiltrimetilamônio (CTMA) e um sal quaternário de amônio, denominado DTAL (um produto industrial sobre o qual não são fornecidas maiores informações). Um novo reagente inorgânico denominado SFL foi empregado como depressor e dispersante do diásporo, e MIBC utilizado como espumante. Os testes foram realizados em pH na faixa de 6-7. A figura 3.19 apresenta os resultados para cada um dos coletores em diferentes dosagens. A dosagem de depressor utilizada em todos os testes foi 360g/t. O melhor resultado obtido foi para o DTAL em 400g/t, com uma recuperação de Al_2O_3 de 79% e uma relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de 10,5.

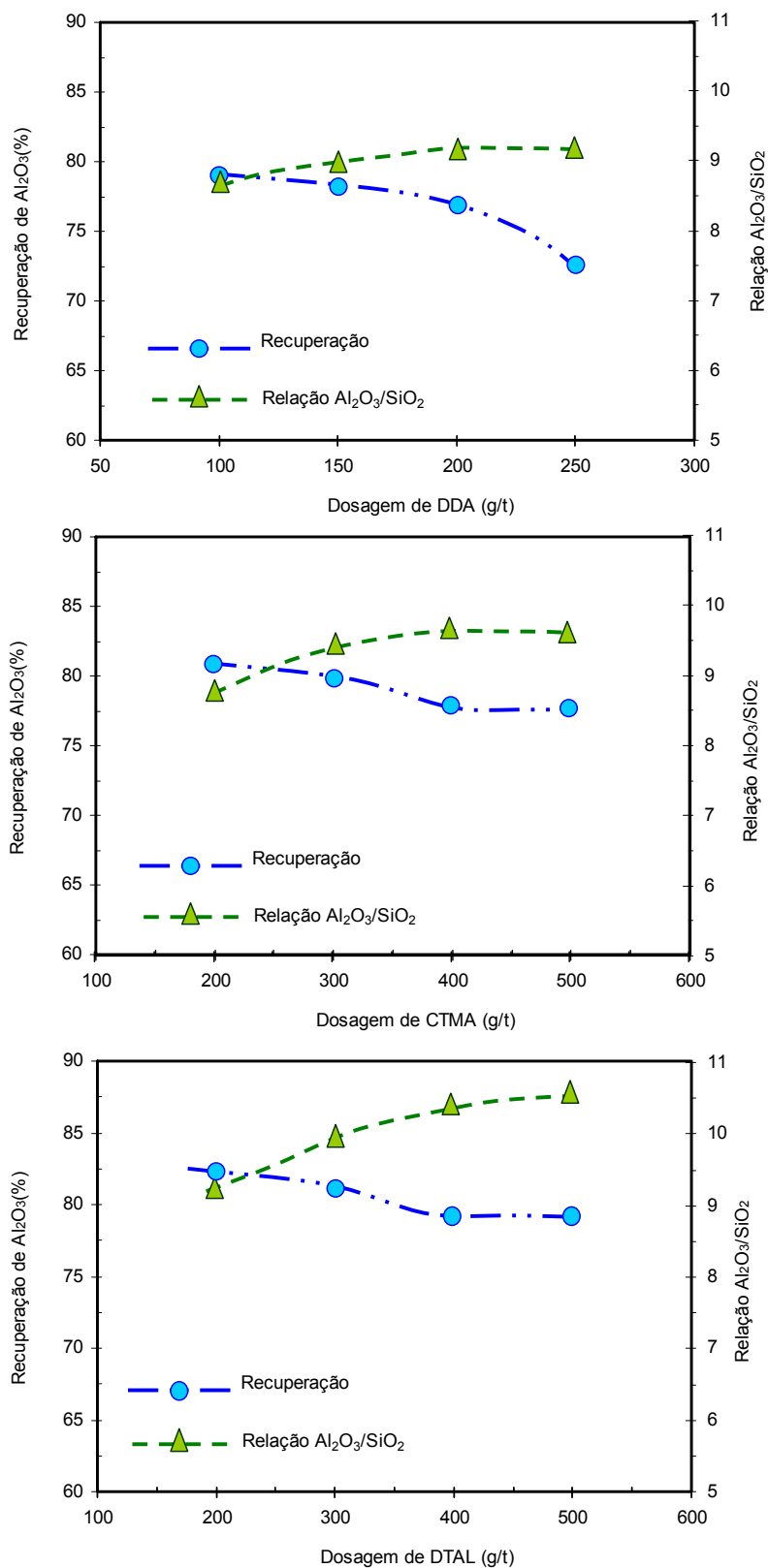


Figura 3.19: Resultados dos testes de flotação reversa de bauxita chinesa na presença de: dodecilamina (DDA) (a), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (b) e um sal quaternário de amônio (c) em pH entre 6 e 7 e $[\text{SFL}] = 360\text{g/t}$. (Wang et al., 2004)

Köster et al. (1992) apresentam resultados de separação de caulinita e feldspato por flotação. Segundo os autores verifica-se na literatura que é possível flotar partículas de caulinita maiores que $5\mu\text{m}$ com uso de aminas de cadeia longa (coletor), em pH extremamente ácido. No entanto, Köster et al. (1992) propõem o desenvolvimento de reagentes que sejam seletivos e permitam a flotação de partículas extremamente finas ($< 5\mu\text{m}$) em pH neutro ou fracamente ácido. Devido à alta similaridade de composição química entre a caulinita e o feldspato, os reagentes utilizados neste sistema precisam ser bastante seletivos.

Os autores testaram três tipos de coletores, dois catiônicos e um aniônico. Os reagentes cloreto de cetilpiridina (CCP) e hidroxiamina (AMD) foram escolhidos como surfatantes catiônicos por apresentarem carga positiva independentemente do pH na faixa de realização do estudo. Como surfatante aniônico foi empregado o dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS). Análises de isoterma de adsorção foram utilizadas durante os estudos como parâmetro para caracterização da ação (adsorção) do coletor.

Estudos básicos indicaram que, para o coletor CCP, a presença de íons Al^{3+} no sistema causa uma melhora na seletividade da flotação, pois, a presença dos íons resulta em uma diminuição na ação do coletor sobre o feldspato e não influi na ação do coletor sobre a caulinita, como mostra a figura 3.20. Segundo Köster et al. (1992), a diminuição da coleta do feldspato ocorre devido à competitividade que se estabelece entre o reagente e os íons Al^{3+} pela superfície do mineral feldspato.

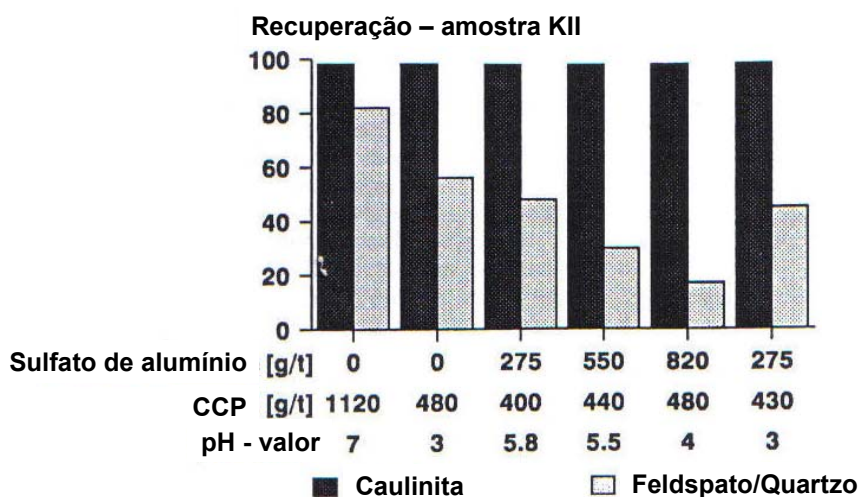


Figura 3.20: Recuperação de caulinita e feldspato em testes laboratoriais de flotação com CCP atuando como coletor para a amostra KI, especificada na tabela III.3. (Köster et al. 1992).

A figura 3.21 apresenta os resultados dos testes para o coletor AMD. São mostrados resultados para três granulometrias da amostra. A descrição granulométrica das mesmas encontra-se na tabela III.3. Em pH neutro, o coletor AMD se mostra mais seletivo que CCP para menores concentrações de reagente, inclusive para amostras mais difíceis de flotar devido à menor granulometria (Köster et al., 1992).

A partir dos resultados mostrados nas figuras 3.20 e 3.21, pode-se afirmar que os dois reagentes são muito eficientes para flotar caulinita. A partir das figuras 3.20 e 3.21, observa-se que a presença dos íons Al^{3+} favorece a seletividade e um menor consumo de reagente.

Tabela III.3: Distribuição de tamanho para três amostras de caulinita, KI, KII e KIII (Köster et al., 1992).

Tamanho da partícula (μm)	Amostras		
	KI	KII	KIII
> 45	4,3	3,5	-
10 a 45	82	69	69,5
2 a 10	13,7	27,5	24,4
< 2	-	-	6,1

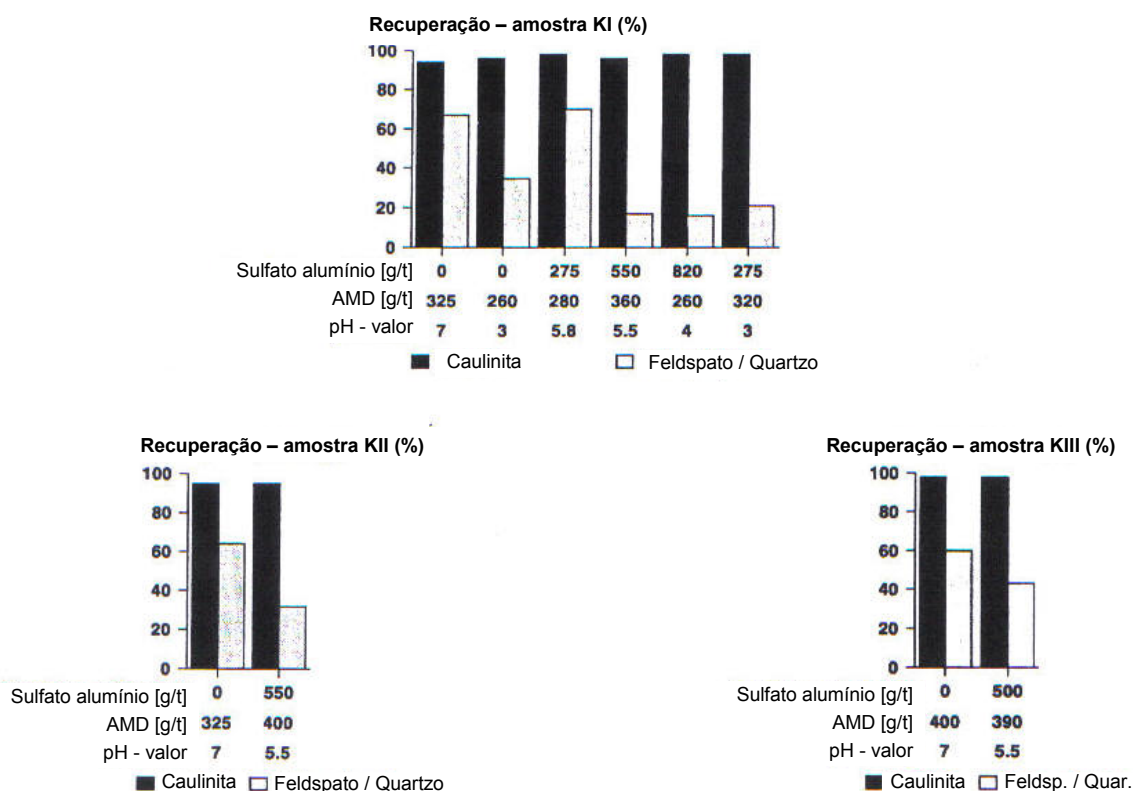


Figura 3.21: Recuperação de caulinita e feldspato em testes laboratoriais com o coletor AMD, para amostras KI, KII e KIII, especificadas na tabela III.3 (Köster et al., 1992).

Os resultados da flotação com coletor aniônico, SDBS, estão apresentados na figura 3.22. Embora seja possível alcançar uma boa seletividade para a flotação da amostra KI em pH neutro, valores de recuperação de caulinita maiores que 90% não são obtidos para elevadas concentrações de coletor. O coletor aniônico se adsorve nos sítios positivos da caulinita (por exemplo, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, formado em baixos valores de pH). Condições ácidas de pH contribuem para o recobrimento do mineral por adsorção de coletor, pois prótons H^+ se adsorvem na superfície da caulinita agindo como ativadores. Em pH 7, esta adsorção é insuficiente para gerar uma alta hidrofobicidade na superfície da caulinita. A adição de íons Al^{3+} ajuda na seletividade do processo com SDBS. (Köster et al., 1992).

Para partículas finas (amostra KII) a concentração por flotação, com o coletor SDBS, não se mostrou seletiva, mesmo para baixos valores de pH e presença de íons Al^{3+} . A presença dos íons eleva a flotabilidade da caulinita, mas não resulta em seletividade para o processo. (Köster et al., 1992).

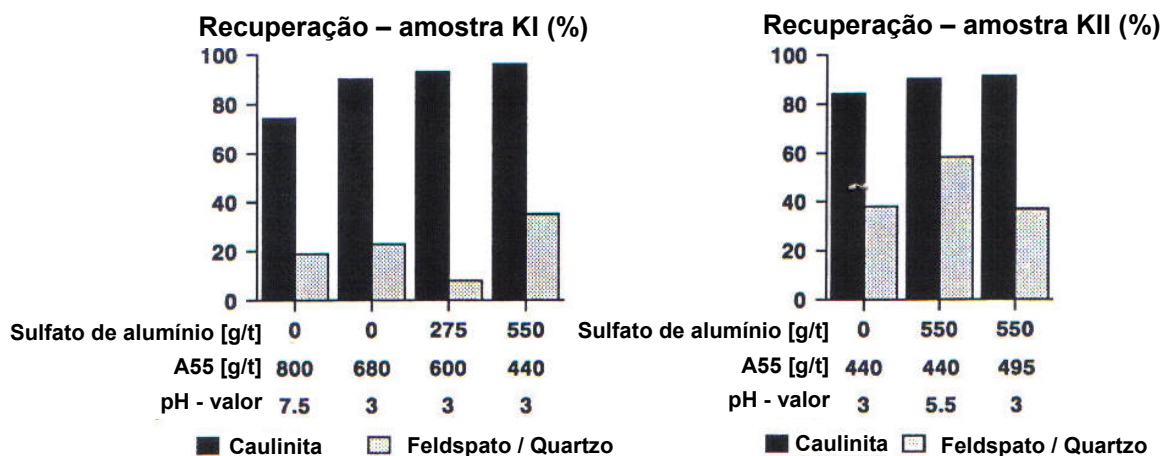


Figura 3.22: Recuperação de caulinita e feldspato em testes laboratoriais de flotação com coletor dodecilbenzenossulfonato de sódio, para amostras KI e KII, especificadas na tabela III.3 (Köster et al., 1992).

Köster et al. (1992) concluem em seu trabalho que a presença de íon alumínio, favorece a seletividade da flotação, tanto para coletor catiônico como para aniônico. Entretanto, o coletor aniônico não é indicado para flotação de partículas finas.

Massola et al. (2007) realizaram ensaios de flotação reversa rougher de bauxita em escala de bancada. As amostras utilizadas foram preparadas por operações de peneiramento (0.210 mm) e deslamagem em ciclones (10 μ m). Testes foram realizados em pH 10 utilizando-se 300g/t de coletor catiônico (Flotigam EDA) e 300g/t de depressor (amido de milho). A recuperação foi de 44,1% e o teor de alumina aproveitável no concentrado foi de 85,9%.

Com objetivo de aumentar a relação mássica alumina/sílica da lama (- 10 μ m), Massola et al. (2007) realizaram testes com diaminas. Os melhores resultados encontrados foram para dosagem de 400g/t de diamina e 300g/t de amido. Neste teste os autores obtiveram 26% de recuperação mássica e teor de alumina aproveitável (AA) no concentrado de 71,7%. O teor de AA na alimentação era de 35%. Apesar do bom resultado, os autores não prosseguiram com estes testes devido ao elevado custo acarretado pelo uso da diamina.

Bittencourt et al. (1990) realizaram ensaios de flotação em bancada para produzir um concentrado de gibbsita a partir de um minério bauxítico brasileiro contendo

aproximadamente 50% de gibbsita, 35% de quartzo e 15% de caulinita. O processo envolveu duas fases: na primeira flotou-se a caulinita e a gibbsita, na segunda, flotou-se a caulinita. Na flotação da caulinita/gibbsita utilizou-se decil sulfato de sódio como coletor (200g/t) em pH 2, a porcentagem de sólidos utilizada nessa fase foi 20% e envolveu um estágio scavenger, um rougher e cinco cleaner. Os autores obtiveram um concentrado (flotado) com teor 63,2% de Al_2O_3 (93% de alumina calcinada) e recuperação mássica de Al_2O_3 de 79,9%. O teor de alumina na alimentação dessa primeira etapa era de 45,6% (base calcinada).

A segunda fase envolveu a flotação da caulinita. A alimentação da segunda fase foi o concentrado (flotado) obtido na primeira fase. Os autores utilizaram como coletor a amina cloreto de cetiltrimetilamônio (100g/t). A concentração de sólidos em massa utilizada na polpa foi de 20% e o pH 6. A segunda fase envolveu um estágio. O concentrado final de gibbsita atingiu um teor de 64,7% de Al_2O_3 (97,4% de alumina calcinada) e recuperação de Al_2O_3 igual a 71,6%. A recuperação mássica total foi de 40,6%.

4. Metodologia

4.1. Composição e preparação da amostra

A amostra mineral utilizada neste trabalho é proveniente de uma mina de caulim situada na região de Vila Munguba, no distrito de Almeirim, estado do Pará. A amostra foi fornecida pela empresa CADAM (Caulim da Amazônia S/A), pertencente ao grupo Vale. Segundo informações da empresa a amostra possui elevada pureza (apenas 3% de areia).

A preparação da amostra foi realizada no Laboratório de Tratamento de Minérios da Escola de Engenharia na UFMG como mostrado na figura 4.1. A preparação constituiu-se de quatro etapas: homogeneização, divisão, catação de impurezas, fragmentação e peneiramento.

Fez-se a homogeneização por pilhas cônicas e realizou-se a divisão no divisor de fendas (tipo Jones). Em seguida, peneirou-se a amostra a úmido em peneiras padronizadas da série Tyler: 300 μ m e 45 μ m. A fração + 300 μ m foi desagregada no gral. Para evitar contaminações a amostra foi cominuída no gral de porcelana.

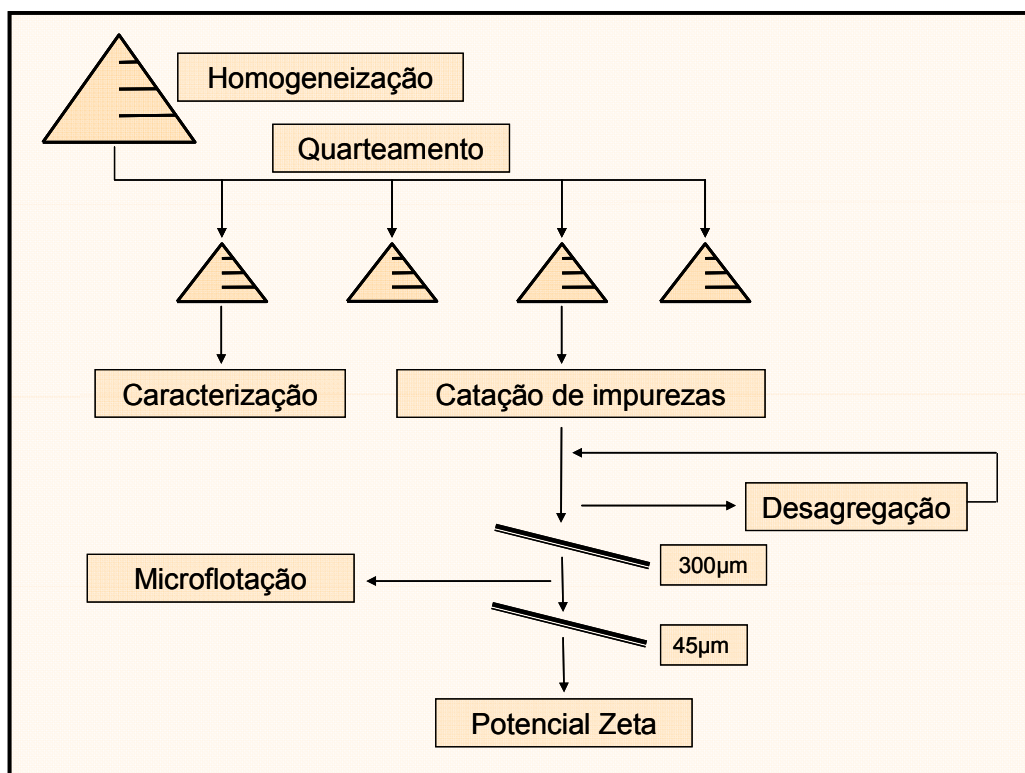


Figura 4.1: Fluxograma de preparação da amostra.

Após preparação da amostra, as alíquotas foram encaminhadas para realização de testes de microflotação e medidas de potencial zeta.

4.2. Caracterização da amostra

Para caracterização utilizaram-se as seguintes técnicas: difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência de raios-X, análise química via úmida, análise granulométrica, medida de área superficial e picnometria a gás. Todas as análises para caracterização foram realizadas nos laboratórios de pesquisa dos Departamentos de Engenharia de Minas e de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da UFMG.

As análises de difração de raios-X e microscopia eletrônica foram feitas com objetivo de identificar as espécies mineralógicas presentes na amostra.

As análises semiquantitativas por difratometria de raios-X foram realizadas no Difrátômetro Philips, modelo PW1710, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e cristal monocromador de grafita, velocidade de varredura $0,06^\circ 2\theta/\text{s}$, tempo de contagem de 1s, intervalo de varredura de 3° até 90° (2θ).

Realizou-se a microscopia eletrônica no espectrômetro de raios-X dispersivo em energia, JSM-6360 LV Scanning Microscope, fabricado pela JEOL. Os porta-amostras utilizados eram constituídos de latão (cobre e zinco). Após lavagem e polimento dos porta-amostras, com a ajuda de uma pipeta, depositou-se uma gota de suspensão de caulinita e acetona. Após secagem do solvente realizou-se o recobrimento condutor com ouro e então se fez o registro das imagens de composição por elétrons retroespalhados.

Para quantificar os teores dos constituintes das amostras foram realizadas análises químicas via úmida e fluorescência de raios-X. Para realização da análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) utilizou-se o espectrômetro da marca PHILIPS, modelo PW-2400 com pastilhas prensadas.

Realizou-se a picnometria a gás para determinar a densidade da amostra. A fim de determinar a distribuição granulométrica realizou-se o peneiramento a úmido com

peneiras da série Tyler e analisou-se a fração passante em 38 μ m no aparelho Sympatec.

A área superficial (da fração que alimentou os testes de microflotação) foi determinada pelo método BET a partir de medidas de adsorção gasosa.

4.3. Experimentos de microflotação realizados em tubo de Hallimond

Para avaliar as interações entre reagentes e minerais em operações de flotação é necessário o emprego de técnicas que são, geralmente, conhecidas como critérios de flotabilidade. Essas técnicas fornecem indicativos da flotabilidade ou hidrofobicidade de um dado mineral, podendo ajudar na elucidação de fenômenos físico-químicos que ocorrem em uma célula de flotação.

Testes de microflotação em tubo de Hallimond e medidas de ângulo de contato são duas técnicas bastante utilizadas como critério de flotabilidade. Devido ao fácil manuseio e a boa reprodutibilidade dos resultados, a microflotação em tubo de Hallimond foi a técnica empregada como critério de flotabilidade neste trabalho. Os testes de microflotação são realizados com amostras minerais puras, o fluxo de ar é injetado no tubo de Hallimond por um orifício abaixo do fundo de vidro sinterizado e percorre todo o tubo arrastando consigo as partículas hidrofóbicas (propriedade natural ou induzida pela adição de reagentes).

Devido à fina distribuição granulométrica da caulinita realizaram-se os ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado adaptado para minimizar o arraste de finos. A adaptação é feita pelo prolongamento da distância entre a placa porosa e a abertura de saída do flotado. A figura 4.2 apresenta o tubo de Hallimond modificado convencional com (a) e sem (b) adaptação de prolongamento para minimizar o arraste de finos.



(a)



(b)

Figura 4.2: Tubo de Hallimond modificado com (a) e sem (b) adaptação para evitar o arraste hidrodinâmico de finos durante a microflotação.

Realizaram-se testes preliminares para determinação das condições de realização dos ensaios, como vazão de gás, agitação, tempo de condicionamento e de flotação, massa, granulometria do mineral e número de prolongamentos adicionados. As variáveis como vazão de gás, agitação e número de prolongamentos foram testadas em combinação com objetivo de assegurar a condição de inexistência de arraste hidrodinâmico na flotação. Definiu-se um minuto para o condicionamento. O tempo de coleta foi determinado a partir do estudo cinético em cada caso.

Nos ensaios utilizaram-se 2 g de mineral nos testes de microflotação para minimizar o erro inerente ao teste (por exemplo: pesagem, interferência de umidade e manuseio). Nitrogênio comum foi o gás utilizado para geração de bolhas. As concentrações escolhidas para os reagentes foram concentrações usualmente utilizadas em testes de microflotação (10^{-4} mol/L, 5×10^{-5} mol/L e 1×10^{-5} mol/L). Em cada teste mediu-se o pH inicial e final, o valor plotado nos gráficos é a média entre os dois valores.

Os coletores testados foram definidos com base nos trabalhos apresentados na revisão bibliográfica e em conhecimentos prévios adquiridos em outros trabalhos cujos minérios tratados apresentavam ganga aluminossilicática. Eles estão indicados na tabela IV.1, assim como suas referências indicadas na revisão bibliográfica. Para ajuste do pH utilizaram-se soluções diluídas de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl).

Tabela IV.1: Coletores utilizados nos ensaios de microflotação

Reagente	Peso Molecular (g/mol)	Fórmula Química	Referência Bibliográfica
Dodecilamina	185,35	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{NH}_2$	Hu et al. (2003); Yuehua et al. (2005); Cao et al. (2008); Wang et al. (2004)
Flotigam EDA	215,37	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	Sugestão da autora
Duomeen T	~ 226,00	$(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}_2$, onde $x \sim 16$ (suposição da autora)	Silva et al. (2006)
2-amino-1-hexanol	117,19	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{OH}$	Köster et al. (1992)
Cloreto de cetil piridina	358,00	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Köster et al. (1992)
Brometo de cetil trimetilamônio	364,45	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$	Hu et al. (2003); Li e Gallus (2007)

4.4. Determinação do potencial zeta

Determinou-se o potencial zeta da amostra a partir de medidas de potencial zeta no medidor modelo ZM3-D-G, Zeta Meter systems 3.0+, com imagem direta por vídeo, fabricado pela Zeta Meter, Inc, EUA, utilizando a técnica de eletroforese.

As medidas de potencial zeta foram realizadas em suspensões de caulinita (0,2% de sólidos), à temperatura de aproximadamente 20°C, na ausência e presença de variadas concentrações de coletores para diversos valores de pH. Para preparar as suspensões utilizaram-se provetas de 250mL. O ajuste do pH foi feito pela adição de soluções diluídas de hidróxido de potássio e ácido nítrico. Como eletrólito indiferente utilizou-se o nitrato de potássio na concentração de 1×10^{-3} mol/L.

As suspensões foram preparadas no dia anterior às medidas. Dessa maneira, apenas as partículas bem pequenas foram observadas no Zeta Meter. A velocidade de sedimentação de uma partícula de caulinita em água, cujo tamanho é 10µm, é aproximadamente 0,5592cm/h. O tempo entre a preparação da suspensão e a medida foi de aproximadamente 17horas. Nesse espaço de tempo uma partícula de 10µm percorre, na proveta, uma distância de aproximadamente 9,5cm, o que equivale a aproximadamente 95mL. Como o volume de suspensão utilizado para realizar a medida é de aproximadamente 35mL, pode-se dizer que foram observadas no Zeta Meter apenas as partículas menores que 10µm.

4.5. Cálculos de eletronegatividade

Com a finalidade de entender melhor o mecanismo de adsorção dos coletores na superfície da caulinita determinou-se a área da cabeça polar e a eletronegatividade de cada um dos reagentes. As áreas foram determinadas a partir das distâncias atômicas fornecidas pelo programa Molekel, baseando-se nas estruturas otimizadas. As estruturas foram otimizadas utilizando-se o método aproximado da DFT (Density Functional Theory), chamado de SCC-DFTB (Self Consistent Charges - Density Functional - Tight Biding). Para os cálculos de eletronegatividade, utilizaram-se as geometrias otimizadas e o cálculo DFT foi realizado utilizando-se o funcional de troca-correlação BP86 e um conjunto de funções de base DZVP. A partir da DFT é possível definir o conceito de eletronegatividade (μ) formalmente pela equação 5.1.

$$\mu = (dE/dN) \sim - (I+A)/2 \quad (5.1)$$

onde: N é o número de elétrons do sistema;

E é a energia eletrônica total.

A é a afinidade eletrônica

I é o potencial de ionização

4.6. Reagentes e equipamentos

Abaixo seguem as tabelas com os reagentes (tabela IV.2) e equipamentos (tabela IV.3) utilizados na realização desta dissertação.

Tabela IV.2: Descrição dos reagentes utilizados na dissertação

Reagente	Função	Fórmula	Fabricante	Característica
Ácido nítrico	Modificador de pH	HNO ₃	Vetec	P.A.
Ácido clorídrico	Modificador de pH	HCl	Synth	P.A.
Ácido acético	Neutralizar dodecilamina	CH ₃ COOH	Synth	P.A.
Hidróxido de sódio	Modificador de pH	NaOH	Vetec	P.A.
Hidróxido de potássio	Modificador de pH	KOH	Synth	P.A.
Nitrato de potássio	Eletrólito indiferente	KNO ₃	Nuclear	P.A.
Dodecilamina	Coletor	CH ₃ -(CH ₂) ₁₁ -NH ₂	Aldrich	P.A.
Flotigam EDA	Coletor	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -O-(CH ₂) ₃ -NH ₂	Clariant	Comercial
Duomeen T	Coletor	(CH ₃)-(CH ₂) _x -NH ₂ , onde x~16	Akzo Nobel	Comercial
2-amino-1-hexanol	Coletor	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH(NH ₂)-CH ₂ -OH	Aldrich	P.A.
Cloreto de cetil piridina	Coletor	C ₅ H ₅ N-(CH ₂) ₁₅ -CH ₃ Cl.H ₂ O	Aldrich	P.A.
Brometo de cetil trimetilamônio	Coletor	CH ₃ -(CH ₂) ₁₅ -N(Br)(CH ₃) ₃	Aldrich	P.A.

Tabela IV.3: Descrição dos equipamentos utilizados na dissertação

Equipamento	Modelo	Marca/Fabricante
Agitador magnético	M 68444	Fisatom
Balança analítica	8 - 400	Micronal
Tubo de Hallimond	-	Distribuidora Ômega
Divisor de rifles	H-3980	Humboldt
Gral	Porcelana	-
pHmetro	RS 232, 127V	Tradelab
Peneiras	Série Tyler	Bertel
Estufa	A - HT	FANEM

5. Resultados e discussão

5.1. Caracterização

5.1.1. Análise química

Os resultados da análise química indicam elevada pureza da amostra, pelo menos 96%. A tabela V.1 apresenta o resultado fornecido pela análise e o resultado esperado ou teórico (calculado a partir da fórmula química da caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

Óxidos de ferro e titânio aparecem como contaminantes na amostra, porém em baixos teores, 1,90% e 1,30% respectivamente. Os teores analisados de perda ao fogo (PF), sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) foram, respectivamente, 4; 3,6 e 3% menores que os valores calculados pela fórmula química da caulinita.

Tabela V.1: Teores teóricos e fornecidos pela análise química para a caulinita

Teor	Teórico (%)	Analisado (%)
PF	13,96	13,40
SiO_2	46,54	44,88
Al_2O_3	39,50	38,33
TiO_2	0,00	1,30
Fe_2O_3	0,00	1,90
Cr_2O_3	0,00	0,01
MnO	0,00	0,00
CaO	0,00	0,00
MgO	0,00	0,07
Na_2O	0,00	0,00
K_2O	0,00	0,01
P_2O_5	0,00	0,06
ZrO_2	0,00	0,05

5.1.2. Fluorescência de raios-X

Os resultados fornecidos pela espectrometria de fluorescência de raios-X confirmam o resultado da análise química. O anexo 1 (Figuras 10.1 (a) e (b)) apresenta o espectro gerado na análise. Os espectros gerados pelos cristais LiF200, InSb e PE são os mais relevantes, uma vez que são os mais indicados para identificar os elementos determinados na análise química. Silício, alumínio e oxigênio são os elementos predominantes, o que era de se esperar, pois, são os elementos constituintes da

caulinita. Ferro e titânio estão presentes em baixas quantidades, como indicado na análise química. Níquel, cromo, fósforo, enxofre e zircônio aparecem apenas como traço.

5.1.3. Difração de raios-X

A interpretação dos difratogramas de raios-X foi feita baseando-se na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD – International Centre for Diffraction Data.

O difratograma da amostra que alimenta a microflotação e sua interpretação estão apresentados no Anexo 3 (Figura 10.2). A interpretação do resultado confirma a elevada pureza da amostra.

Realizou-se também a difração das impurezas com objetivo de identificar as espécies minerais que ocorrem como contaminantes da amostra. Para intensificar seus sinais no difratograma, fez-se a catação manual das partículas que apresentavam coloração diferenciada (separou-as em amostras A, B e C) e analisou-se, separadamente, cada porção. O anexo 3 (Figuras 10.3, 10.4 e 10.5) apresenta os difratogramas e a identificação dos picos. As espécies minerais que aparecem como contaminantes são: hematita, anatásio, gibbsita e quartzo.

5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura

As figuras 5.1, 5.2 e 5.3 mostram as fotomicrografias com aumento de 5.000, 10.000 e 15.000 vezes, respectivamente.

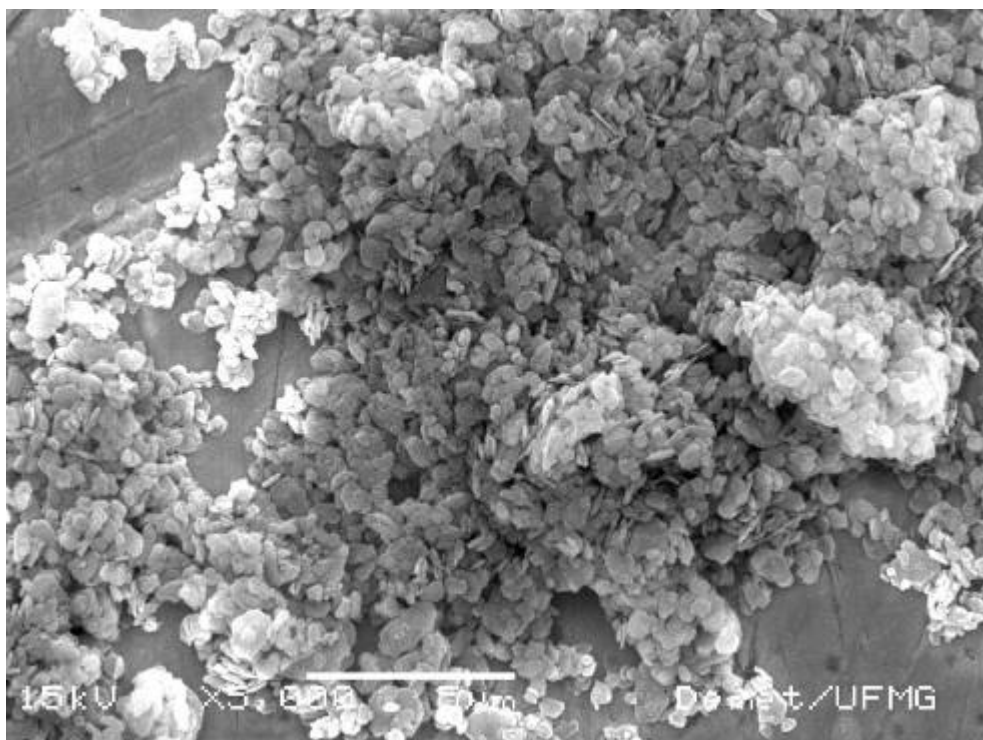


Figura 5.1: Imagem de elétrons retroespalhados de caulinita (MEV) com aumento de 5.000 vezes (escala de 5µm).

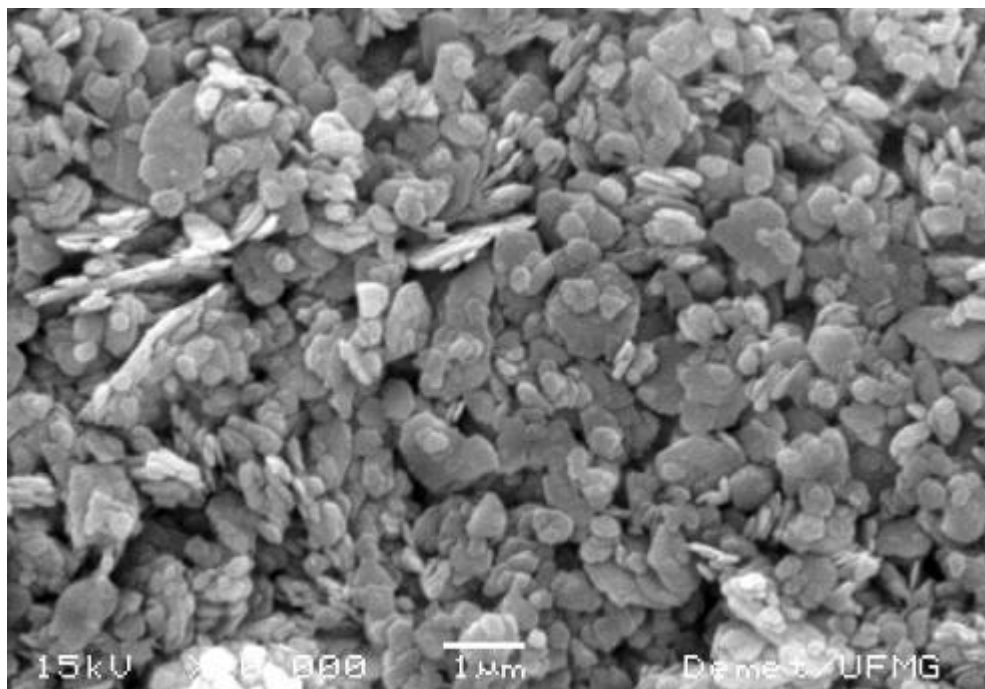


Figura 5.2: Imagem de elétrons retroespalhados de caulinita (MEV) com aumento de 10.000 vezes.

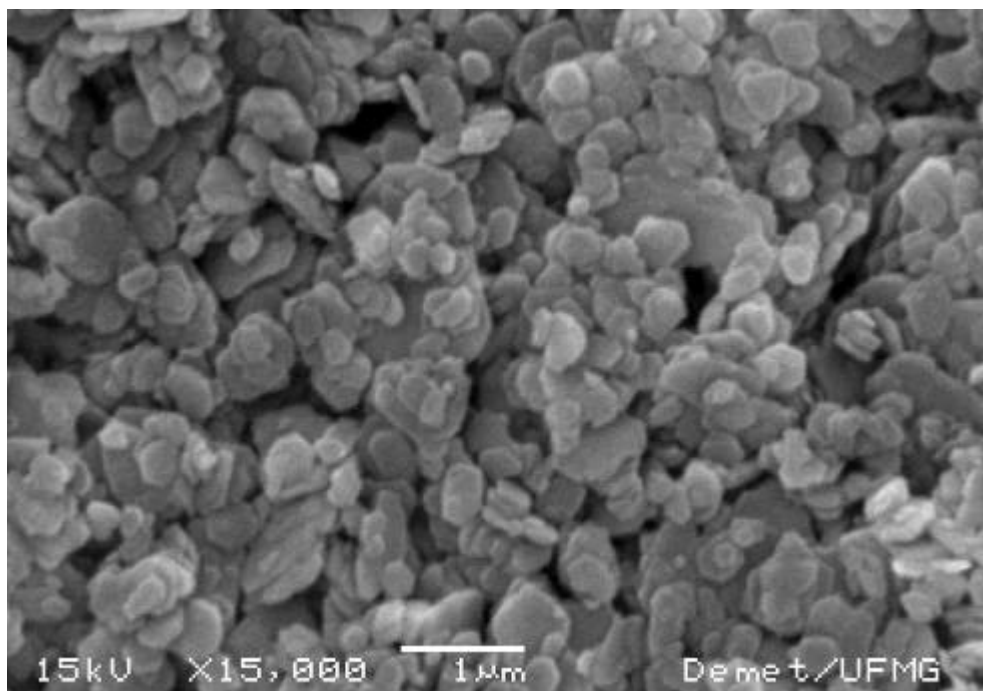


Figura 5.3: Imagem de elétrons retroespalhados de caulinita (MEV) com aumento de 15.000 vezes.

5.1.5. Área Superficial

O valor da área superficial foi determinado a partir da isoterma de adsorção BET no equipamento Nova 1000 da marca QUANTA CHROME. O valor encontrado para a fração que alimentou a microflotação (-300µm; +45µm) foi 15,387 m²/g.

5.1.6. Análise granulométrica

Realizou-se a análise granulométrica da amostra bruta, tal como recebida, com peneiras padronizadas da série Tyler. O resultado dessa análise está apresentado na figura 5.4.

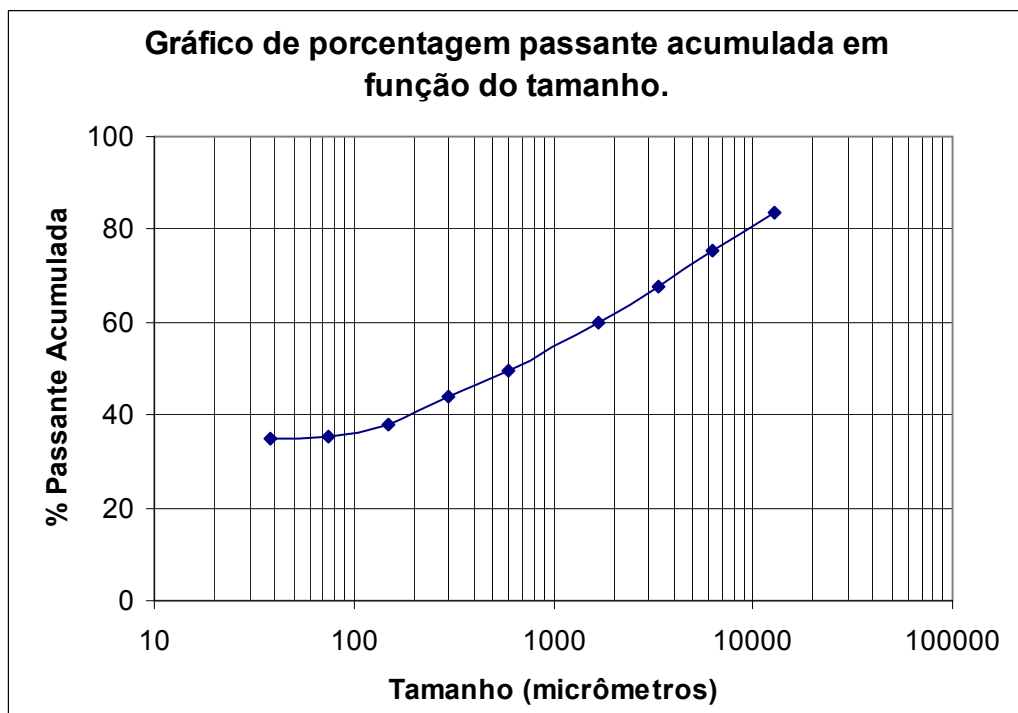


Figura 5.4: Gráfico de porcentagem passante em função do tamanho para a análise granulométrica realizada em peneiras da série Tyler.

A granulometria da fração passante em $38\mu\text{m}$ foi determinada através da análise no granulômetro a laser, marca Sympatec, com a lente de foco igual a 20mm. Para dispersar o material preparou-se a polpa em solução 0,10% p/v de poliacrilato de sódio e submeteu-se a polpa ao ultrassom forte durante aproximadamente 2 minutos. Obteve-se o valor de d_{50} igual a $2,19\mu\text{m}$, a figura 5.5 apresenta o gráfico gerado nessa análise granulométrica.

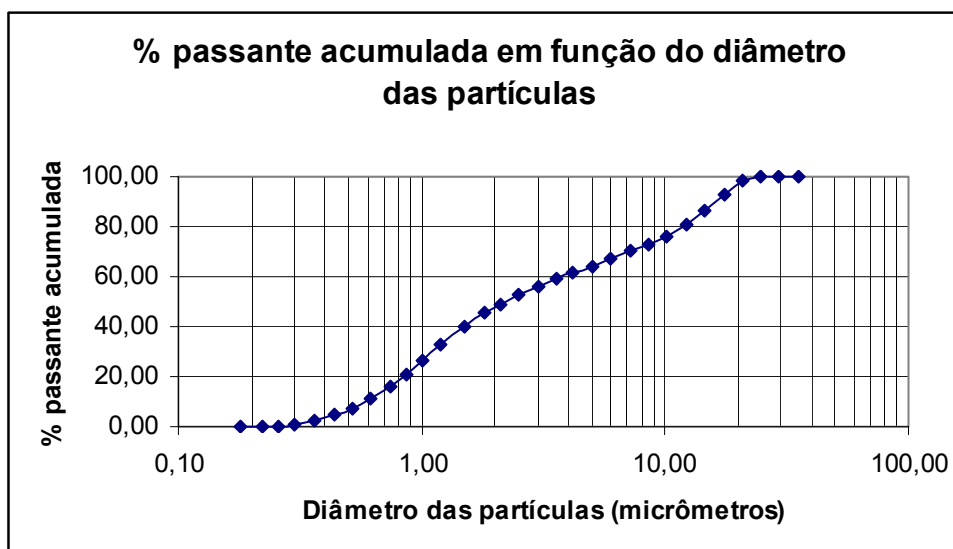


Figura 5.5: Gráfico de percentagem passante em função do tamanho para a fração abaixo de 38µm.

5.1.7. Densidade

A análise da densidade foi realizada via picnometria gasosa, no aparelho Stereo Pycnometer da marca QUANTA CHROME, sendo o cálculo realizado através da equação 5.1.

$$\sigma = \frac{m_a}{V_p} = \frac{m_a}{V_c + \frac{V_a}{1 - \frac{P_2}{P_3}}} \quad (\text{Equação 5.1})$$

Onde: m_a é a massa da amostra (g);

V_p é o volume da amostra (cm³);

V_c é o volume da célula (cm³);

V_a é o volume adicionado (cm³);

P_2 e P_3 são as leituras de pressão de entrada e saída da célula;

σ é a densidade média da amostra (g/cm³).

Para a amostra estudada, obteve-se uma densidade média de 2,71 g/cm³. Dana e Hurlbut (1974) apresentam a densidade da caulinita na faixa de 2,6 a 2,65 g/cm³, valor

próximo ao determinado na análise. A leve discrepância de valores pode ser consequência da existência de uma pequena quantidade de impureza na amostra ROM. As densidades das impurezas, hematita, gibbsita e anatásio são, respectivamente, 5,26 g/cm³, 2,3 a 2,4 g/cm³ e 3,9 g/cm³ (Dana e Hurlbut, 1974).

5.2. Testes de microflotação

- Definição das condições do teste.

Definiu-se a agitação no nível 2 do agitador, pois, neste nível ela é suficiente para manter todas as partículas em suspensão possibilitando-lhes a mesma chance de adsorver o coletor e serem coletada pelas bolhas. As variáveis, número de prolongamentos e vazão, foram testadas em combinação simulando testes com um minuto de condicionamento e 10 minutos de coleta (tempo máximo de coleta utilizados nos testes realizados com reagentes). Os resultados estão apresentados na figura 5.6. Observa-se que um prolongamento é suficiente para assegurar um baixo arraste hidrodinâmico de partículas no teste. A utilização de 2 prolongamentos causaria uma excessiva falta de praticidade na realização do teste não sendo justificada pelo baixo arraste já obtido com um prolongamento.

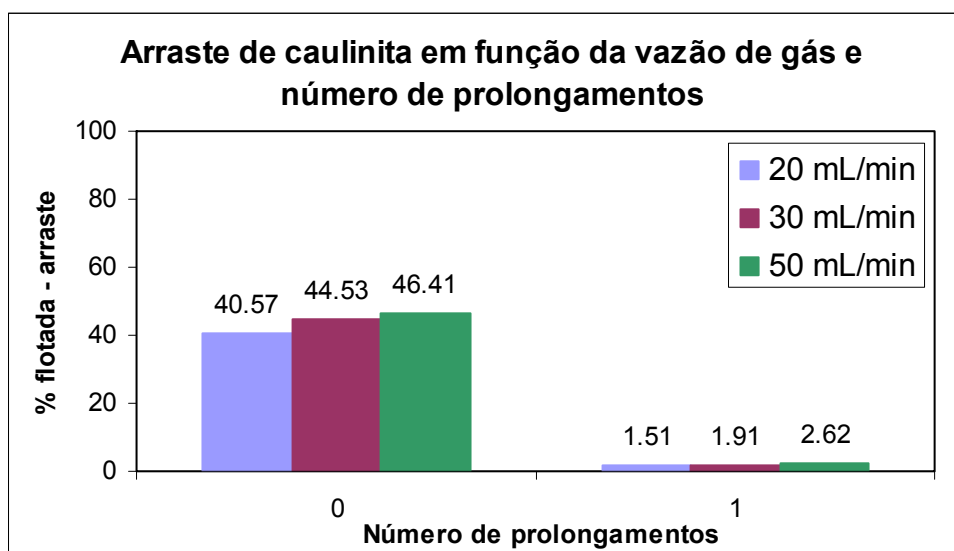


Figura 5.6: Porcentagem flotada em função do número de prolongamentos utilizados no tubo de Hallimond para três vazões de gás diferentes: 20, 30 e 50 mL/min.

Um ponto importante que deve ser ressaltada com relação à vazão é a distribuição de bolhas no plano da placa porosa. Quanto maior a vazão, maior a uniformidade da distribuição de bolhas na placa porosa do tubo de Hallimond utilizado na realização dos testes, por este motivo escolheu-se a vazão de 50 mL/min.

Como mencionado anteriormente, o tempo de coleta foi definido a partir da investigação da cinética da flotação de caulinita para cada reagente. Para determinar o pH do estudo cinético realizaram-se testes com um minuto de condicionamento e um minuto de coleta nos seguintes valores de pH: 2, 4, 6, 8, 10, 12. O pH que apresentou maior flotabilidade foi o escolhido para o estudo cinético.

5.3. Resultados dos testes de microflotação

As figuras 5.7, 5.8 e 5.9 apresentam os resultados dos testes de microflotação realizados com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Os resultados indicam que o CTAB é bom coletor para a caulinita, especialmente nos pHs próximos a 4 e 10 (Figura 5.7 e 5.9). A flotabilidade da caulinita com CTAB atingiu, em média, 90% para a concentração de 10^{-4} mol/L. É importante ressaltar que a cinética da reação é lenta, como indicado na figura 5.8, a flotabilidade da caulinita atinge seu máximo após 10 minutos de coleta.

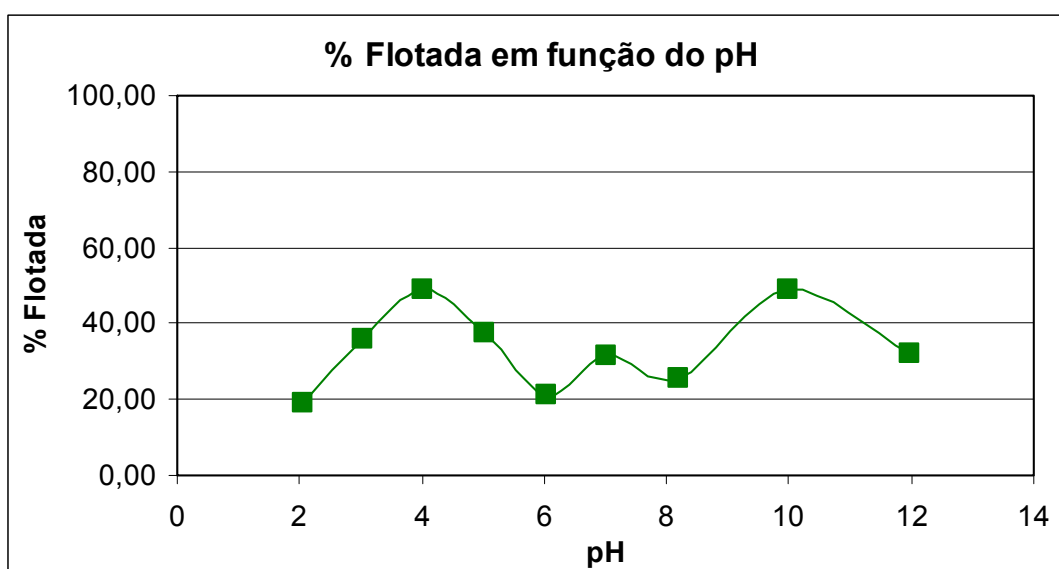


Figura 5.7: Flotabilidade da caulinita com CTAB, 1×10^{-4} mol/L, para um minuto de coleta em diversos valores de pH.

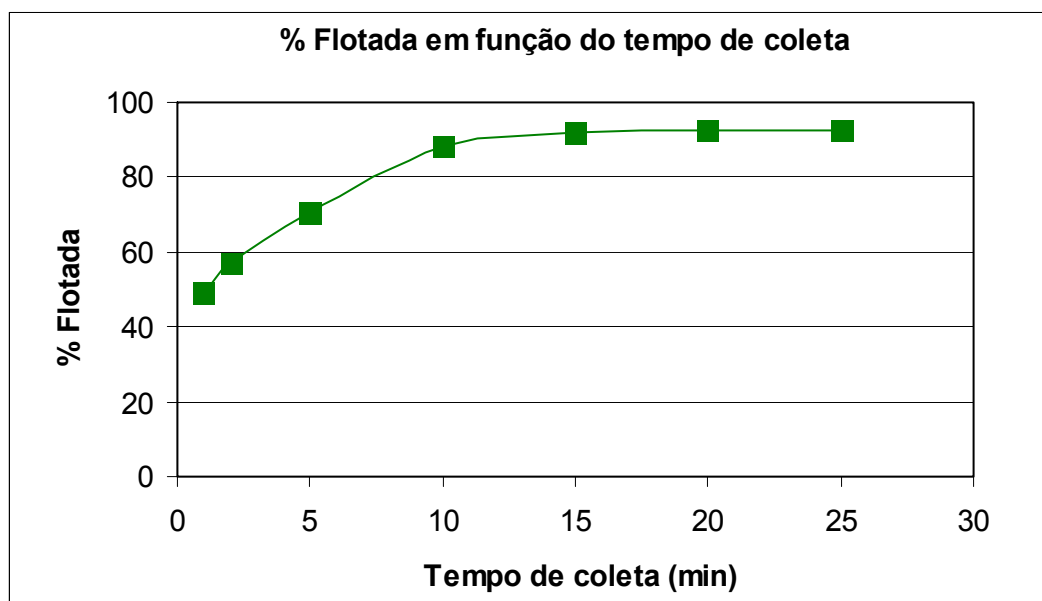


Figura 5.8: Estudo da cinética de flotação da caulinita com CTAB, 1×10^{-4} mol/L, em pH 4.

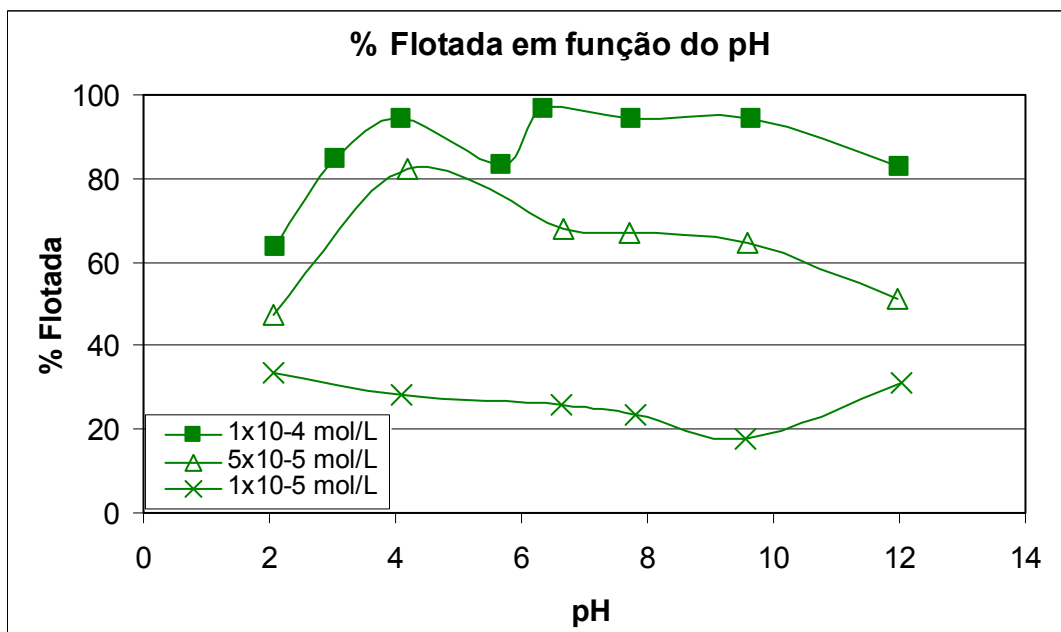


Figura 5.9: Flotabilidade da caulinita com CTAB em diversos valores de pH e variadas concentrações do coletor.

As figuras 5.10, 5.11 e 5.12 apresentam os resultados dos testes com dodecilamina (DDA). A DDA foi neutralizada com ácido acético na proporção 1:1. A flotabilidade da caulinita é máxima nos valores de pH próximos a 10 (Figura 5.10). A cinética da flotação não é tão lenta como com o CTAB. Após 5 minutos de coleta a flotabilidade

da caulinita alcança seu valor máximo, como mostra a figura 5.11. Os resultados indicam que a DDA desempenha uma excelente ação coletora para este sistema, no entanto, quando se trata de concentrações muito pequenas (1×10^{-5} mol/L) ela se mostra ineficaz (Figura 5.12).

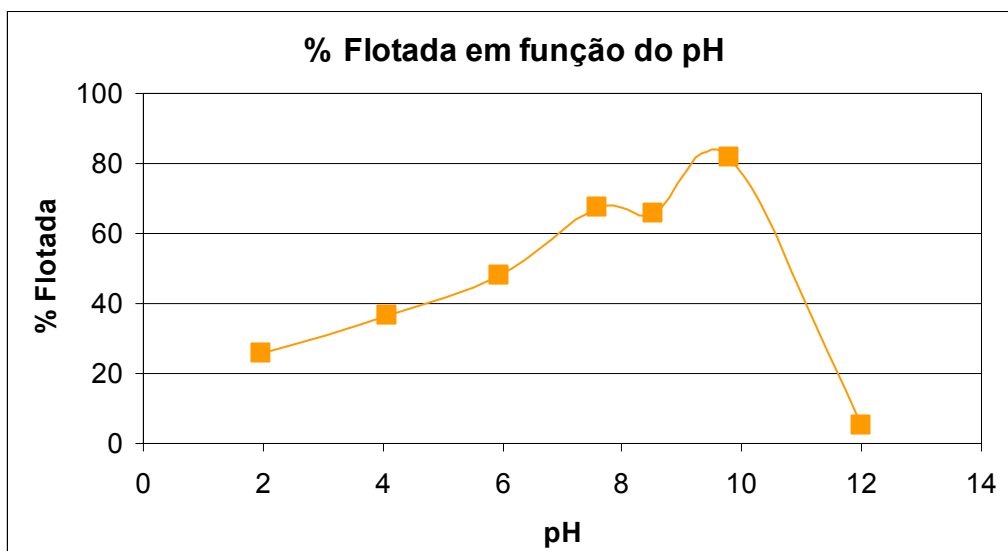


Figura 5.10: Flotabilidade da caulinita com DDA, 1×10^{-4} mol/L, para um minuto de coleta em diversos valores de pH.

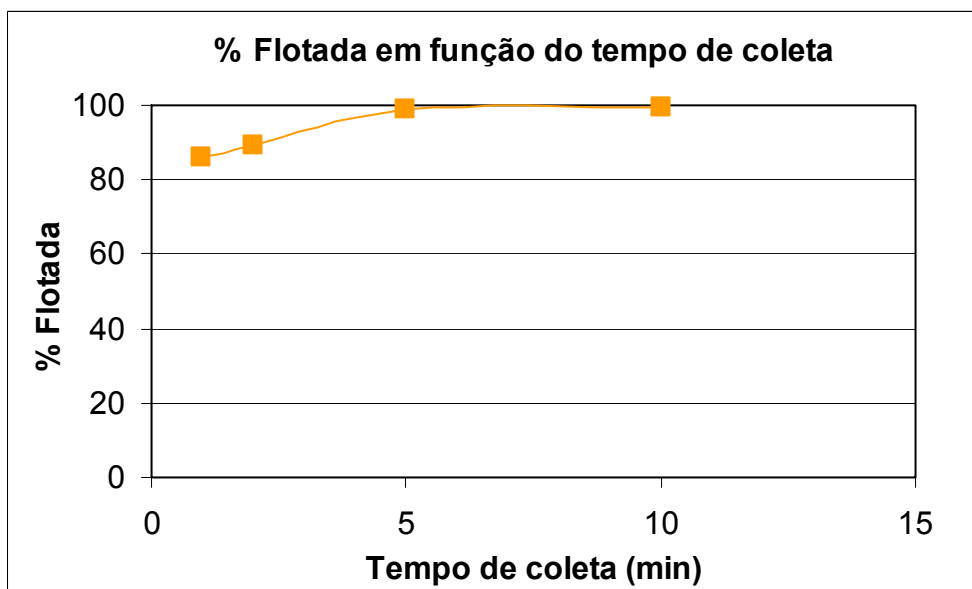


Figura 5.11: Estudo da cinética de flotação da caulinita com DDA, 1×10^{-4} mol/L, em pH 10.

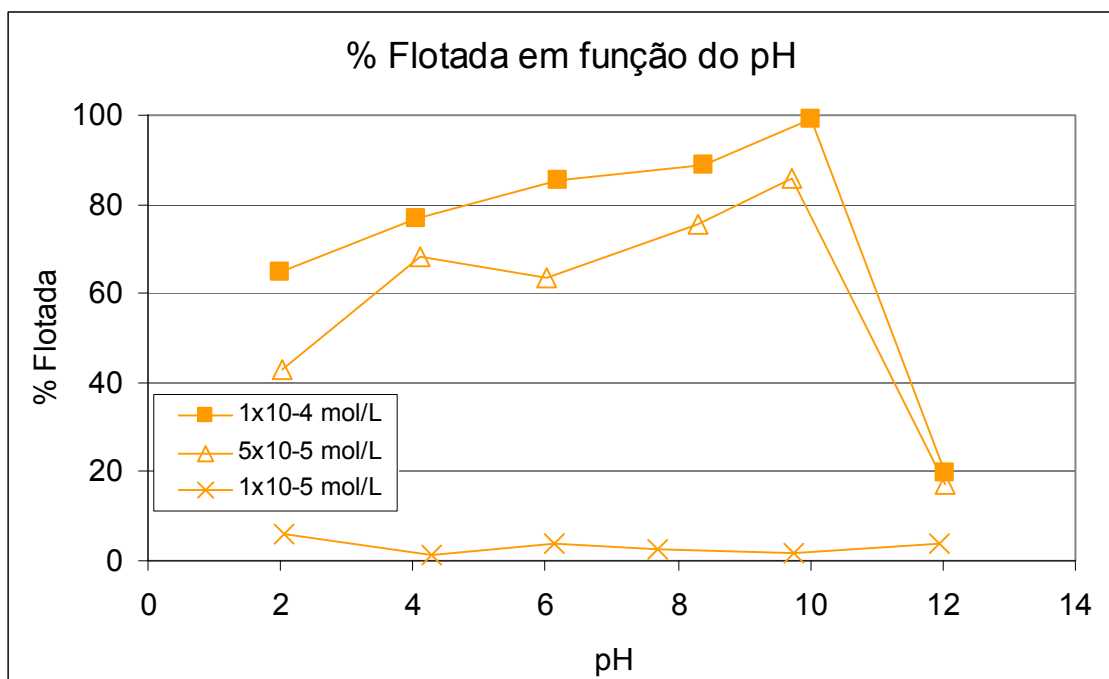


Figura 5.12: Flotabilidade da caulinita com DDA em diversos valores de pH e variadas concentrações do coletor.

As figuras 5.13, 5.14, 5.15 apresentam os gráficos com resultados dos testes realizados com cloreto de cetilpiridina (CCP). A espuma formada nestes testes foi bastante estável o que dificultou muito a filtragem. O estudo cinético (Figura 5.14) indicou que 10 minutos de coleta é suficiente para assegurar que toda a massa que se destinaria ao flotado tenha sido coletada, o que indica uma cinética de reação bastante lenta. O reagente se mostrou eficaz para flotar caulinita em ampla faixa de pH, especialmente na concentração 1×10^{-4} mol/L (Figura 5.15).

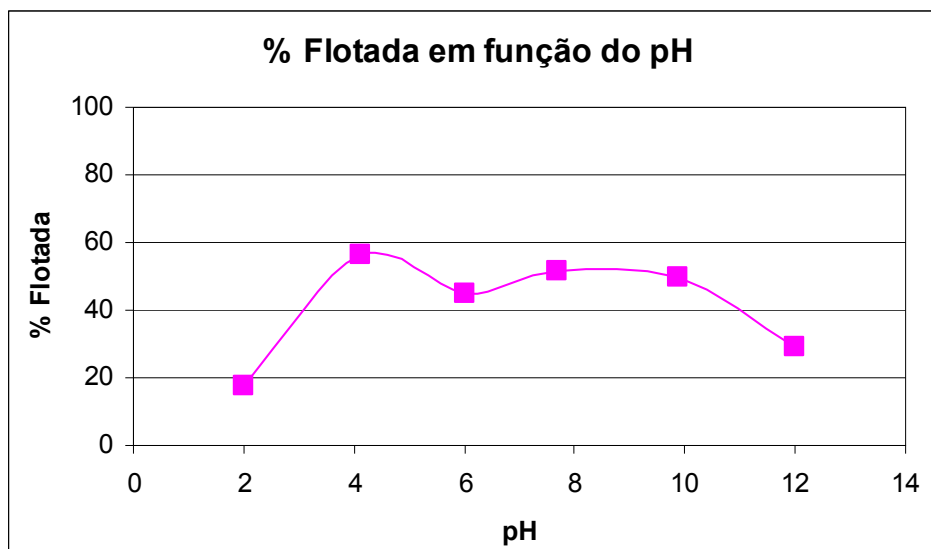


Figura 5.13: Flotabilidade da caulinita com CCP, 1×10^{-4} mol/L, para um minuto de coleta em diversos valores de pH.

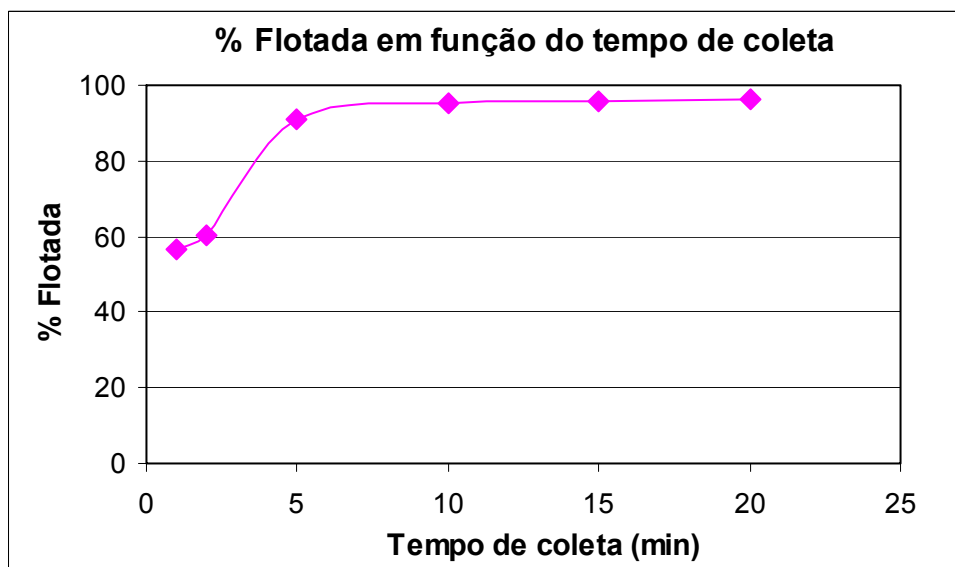


Figura 5.14: Estudo da cinética de flotação da caulinita com CCP, 1×10^{-4} mol/L, em pH 4.

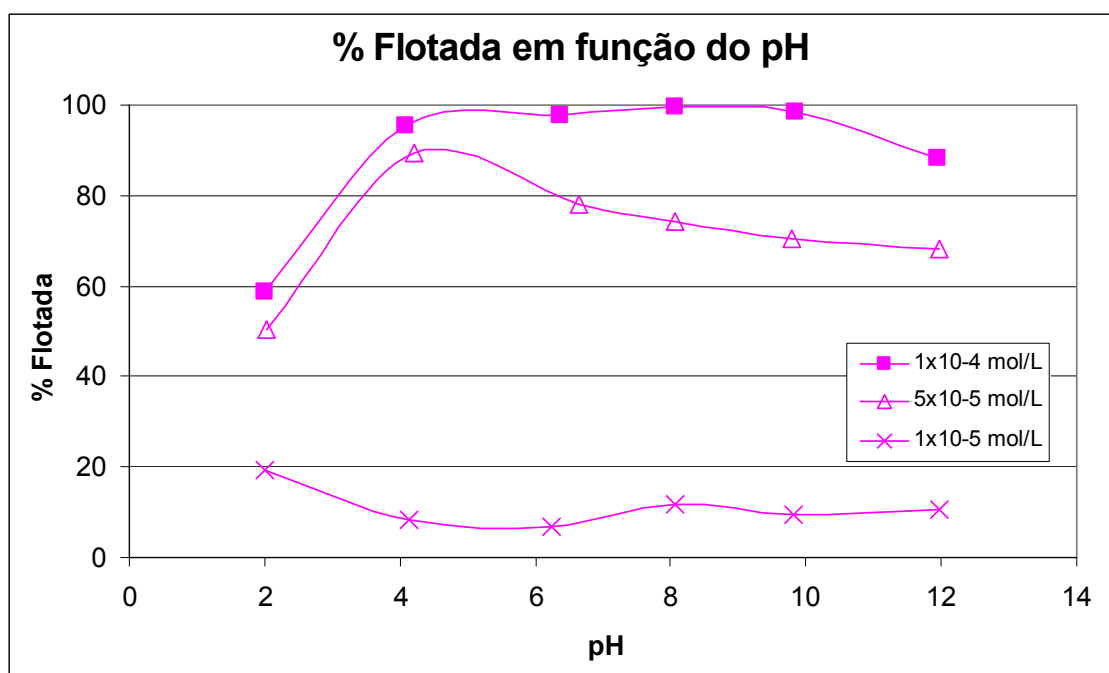


Figura 5.15: Flotabilidade da caulinita com CCP em diversos valores de pH e variadas concentrações do coletor.

As figuras 5.16, 5.17, 5.18 apresentam os resultados dos testes de microflotação com a eteramina comercializada pela Clariant, Flotigam EDA (EDA). O reagente possui eficiente ação coletora para a caulinita. A máxima flotabilidade da caulinita é alcançada após 10 minutos de coleta, em pH 10 (Figura 5.17). A Figura 5.18 indica que a flotabilidade, em valores extremos de pH: 2 e 12, não é muito influenciada pela concentração do coletor. Nos outros valores de pH observa-se uma forte relação entre a % flotada e a concentração do coletor.

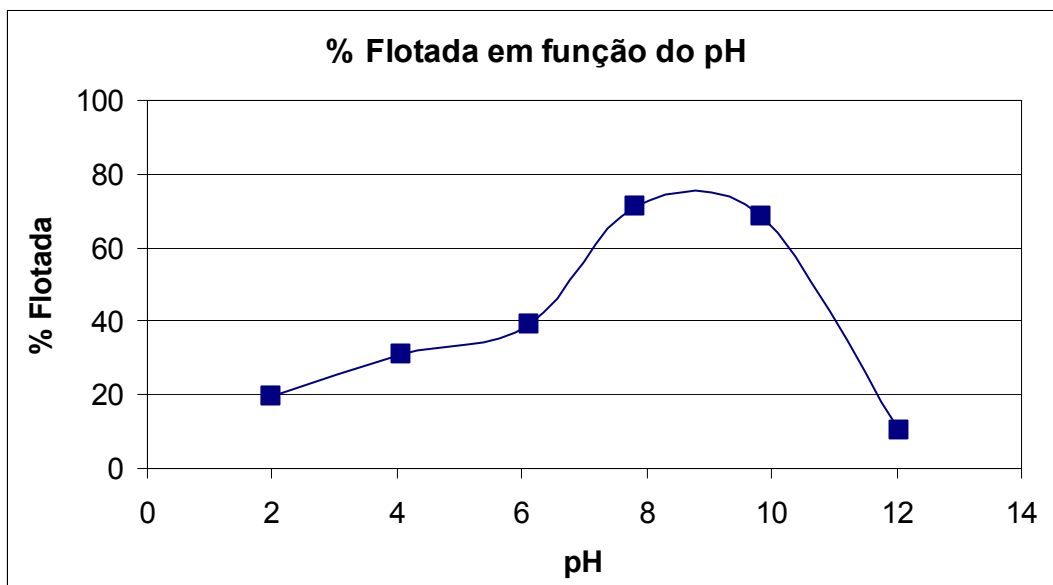


Figura 5.16: Flotabilidade da caulinita com EDA, 1×10^{-4} mol/L, para um minuto de coleta em diversos valores de pH.

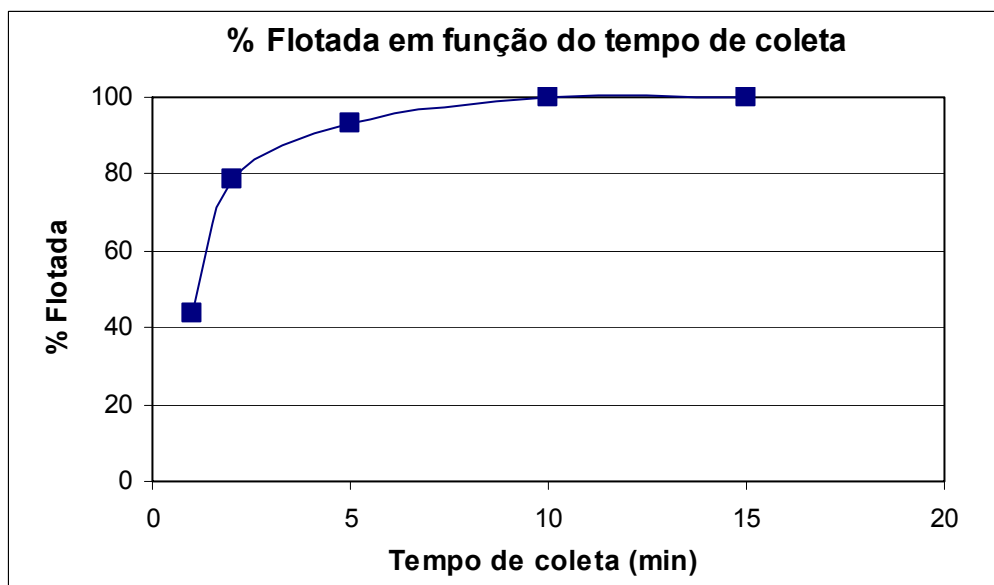


Figura 5.17: Estudo da cinética de flotação da caulinita com EDA, 1×10^{-4} mol/L, em pH 10.

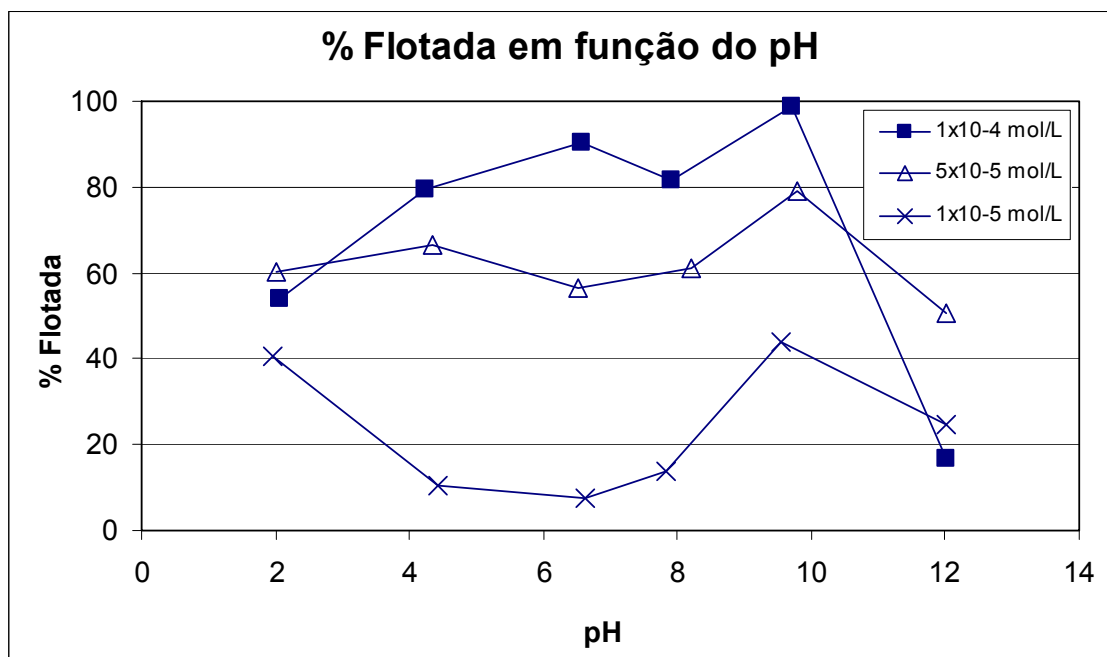


Figura 5.18: Flotabilidade da caulinita com EDA em diversos valores de pH e variadas concentrações do coletor.

As figuras 5.19, 5.20 e 5.21 apresentam o resultado dos testes de microflotação realizados com a amina graxa Duomeen T, comercializada pela Akzo. Silva et al (2006) apresentaram, em seu trabalho, uma flotabilidade de aproximadamente 84% para a caulinita nas seguintes condições: pH 4, concentração de coletor igual a 10^{-4} g/L, um minuto de condicionamento, o tempo de coleta não é especificado, o tubo de Hallimond apresentado no artigo não possui prolongamento. Considerando que o Duomeen T é uma amina graxa com uma cadeia carbônica composta, em média, por 16 carbonos pode-se estimar sua massa molecular em 226 g/mol. Isso significa que uma concentração de 10^{-4} g/L equivale a uma concentração de aproximadamente 4×10^{-7} mol/L.

Os resultados obtidos durante a realização desta dissertação indicam que o DT é eficiente na coleta da caulinita apenas em concentrações mais elevadas, acima de 10^{-3} mol/L (Figura 5.20), e que após 10 minutos de coleta alcança-se a flotabilidade máxima do mineral com o reagente (Figura 5.21). Acredita-se que a alta flotabilidade obtida por Silva et al. seja consequência de características superficiais decorrentes da mineralogia das partículas (que varia de depósito para depósito) ou arraste hidrodinâmico, já que os autores não adicionaram prolongamento na montagem do tubo de Hallimond.

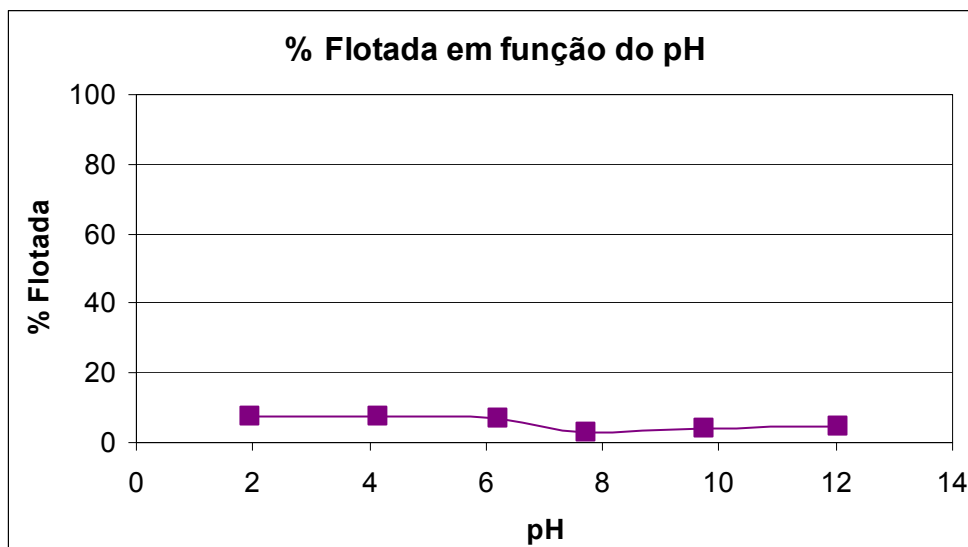


Figura 5.19: Flotabilidade da caulinita com DT, 1×10^{-4} mol/L, para um minuto de coleta em diversos valores de pH.

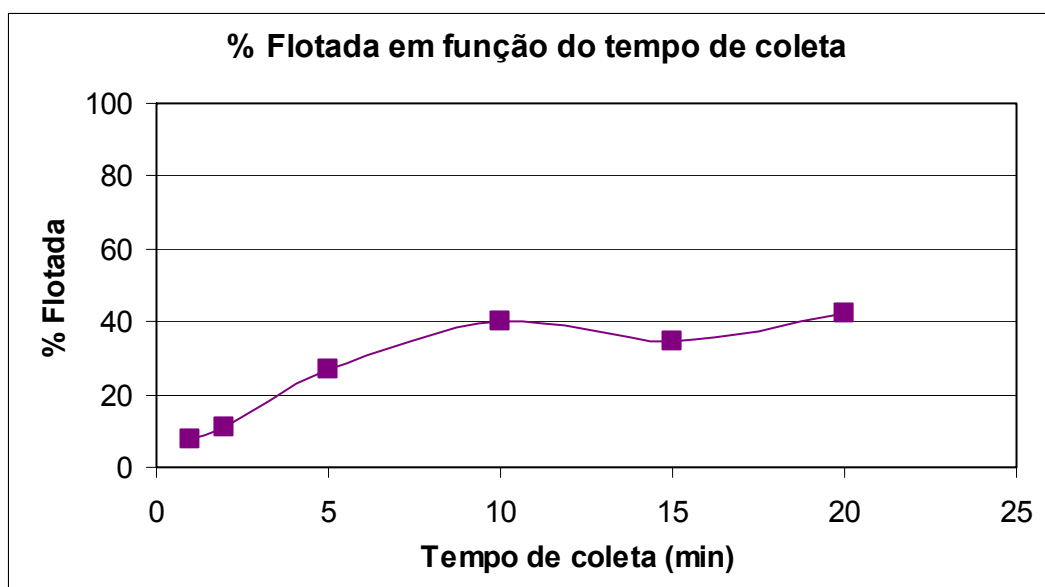


Figura 5.20: Estudo da cinética de flotação da caulinita com DT, 1×10^{-4} mol/L, em pH 4.

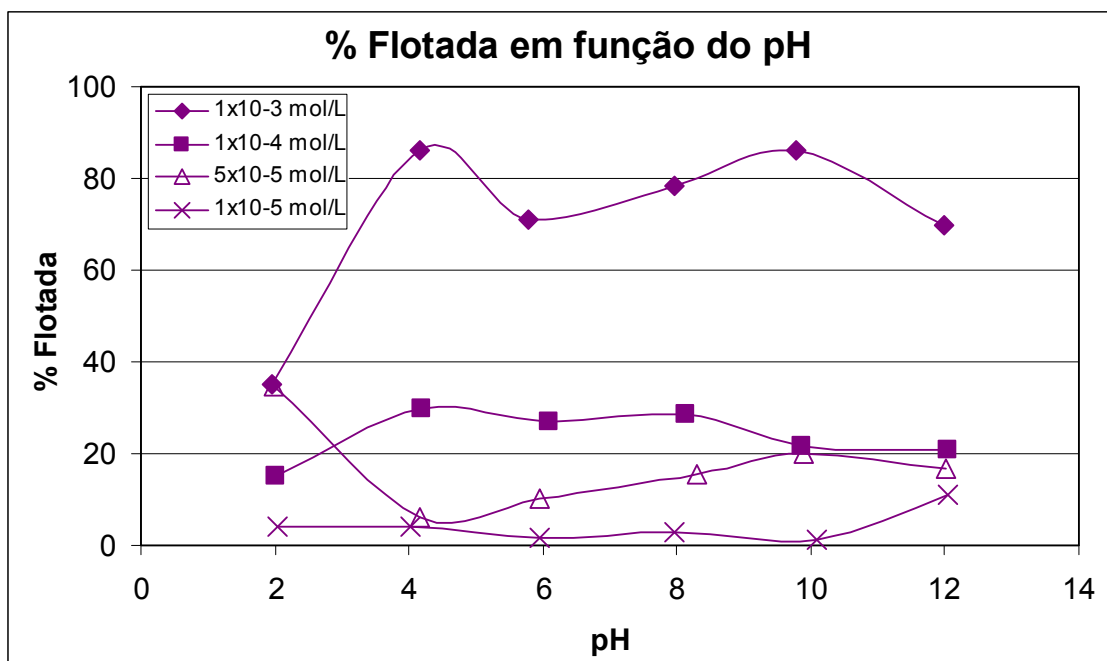


Figura 5.21: Flotabilidade da caulinita com DT em diversos valores de pH e variadas concentrações do coletor.

A figura 5.22 apresenta a flotabilidade da caulinita com 2-amino-1-hexanol (AH), 1×10^{-4} mol/L, com um minuto condicionamento e um minuto de coleta.

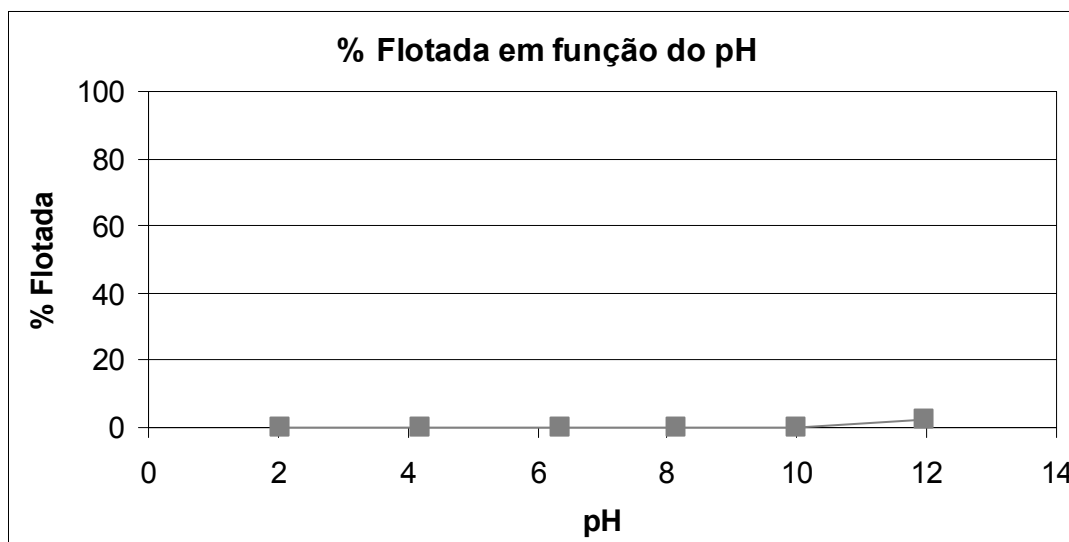


Figura 5.22: Flotabilidade da caulinita com AH, 1×10^{-4} mol/L, para um minuto de coleta em diversos valores de pH.

O resultado indica que a caulinita não apresenta flotabilidade com o 2-amino-1-hexanol. Realizou-se um teste em pH 9,15 (natural), com dez minutos de

condicionamento e dez minutos de coleta, para verificar se a ausência de flotabilidade era decorrente do fator cinético. A porcentagem flotada nesse caso foi de apenas 2,22%, o que indica que o reagente não apresenta um papel eficaz como coletor da caulinita.

A escolha do coletor AH foi decorrente dos resultados obtidos por Köster et al. (1992). Nesse trabalho, apresentado na revisão bibliográfica, a autora utilizou o reagente hidroxiamina para flotar a caulinita. Maiores informações sobre o reagente não foram fornecidas pela autora. Todos os reagentes que contêm o grupo $R - CH(OH) - CH(NH_2) - R$ são da família hidroxiamina. O reagente mais parecido com esta estrutura encontrado pela autora desta dissertação foi o 2-amino-1-hexanol. Neste caso o radical R é um hidrogênio e o radical R é uma cadeia carbônica de quatro carbonos. Supõe-se que a ineficácia do reagente como coletor seja decorrente da pequena cadeia carbônica apresentada.

5.4. Medidas de potencial zeta

A figura 5.23 apresenta os resultados de potencial zeta da caulinita em função do pH na presença e ausência dos coletores que apresentaram melhores resultados nos testes de microflotação: cloreto de cetilpiridina (CCP), brometo de cetil trimetilamônio (CTAB), Flotigam EDA e acetato de dodecilamina (DDA). O ponto isoelétrico (PIE) encontrado para a caulinita, apenas na presença do eletrólito indiferente (1×10^{-3} mol/L KNO_3) foi 4,6. O valor encontrado está bem próximo de outros valores mencionados na literatura: 4,2 (Zhao S. M. et al., 2003 e Yeuhua et al., 2005) e 4,3 (Hu et al., 2003).

A figura 5.23 mostra a relação entre elevação do potencial e concentração dos reagentes. Todos os reagentes seguem a mesma tendência, quanto maior a concentração, maior a elevação do potencial, ou seja, maior adsorção.

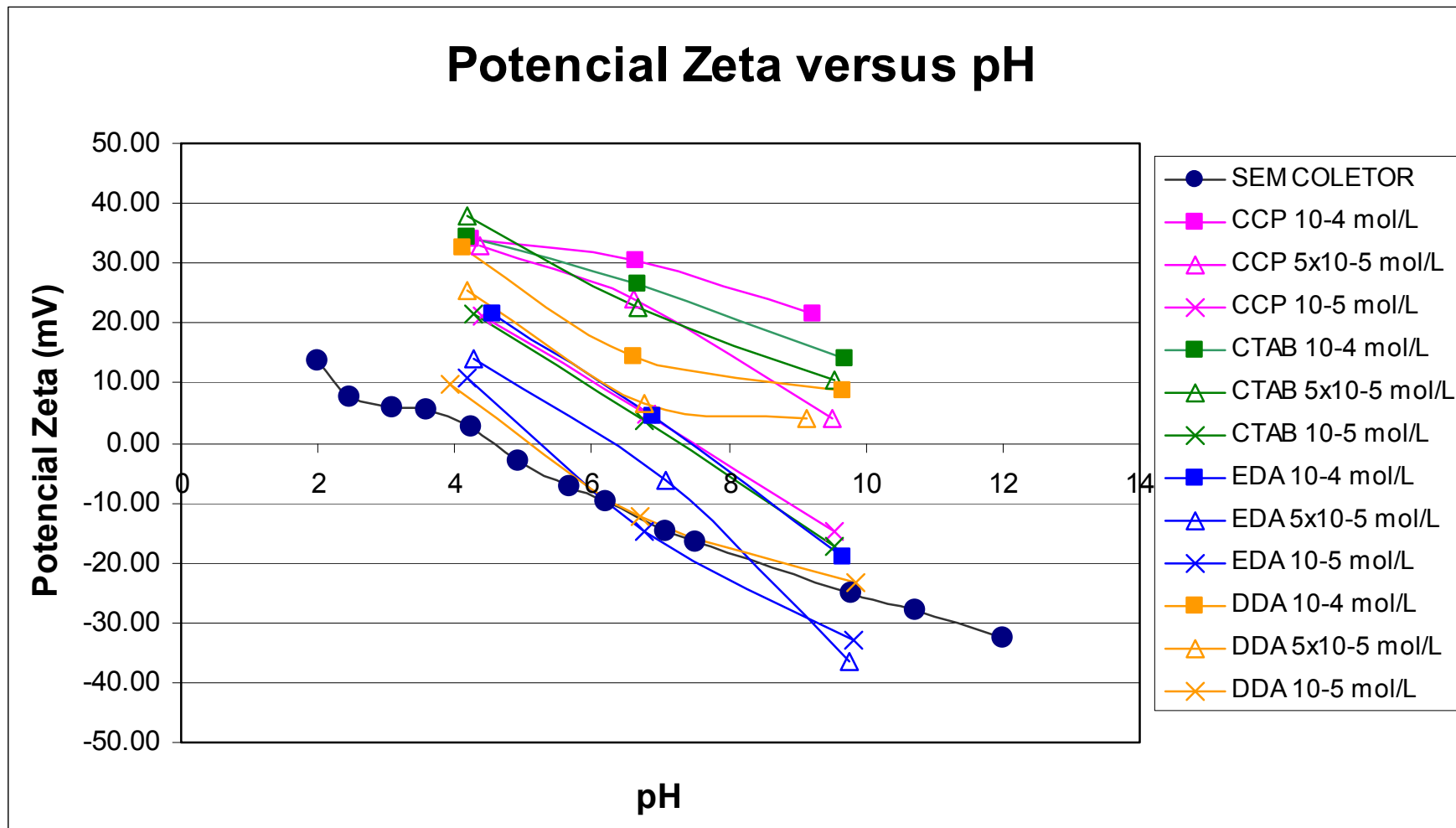


Figura 5.23: Potencial zeta da caulinita em função do pH, na presença e ausência dos coletores em várias concentrações.

5.5. Discussão geral

Quatro reagentes se apresentaram como bons coletores da caulinita: brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), cloreto de cetilpiridina (CCP), Flotigam EDA e dodecilamina (DDA). A área da cabeça polar e a eletronegatividade de cada uma das moléculas estão apresentadas na tabela V.2. A figura 5.24 (a), (b), (c) e (d) apresenta a estrutura molecular mais estável, geometricamente, do CCP, CTAB, DDA e EDA, respectivamente.

Tabela V.2: Valores de eletronegatividade, raio e área da parte polar do CCP, CTAB, DDA e EDA.

Coletor	Eletronegatividade (eV/elétron)	Raio (Å)	Área (Å ²)
CCP	7,67	2,46	19,06
CTAB	6,27	1,59	8,01
DDA	7,16	1,05	3,48
EDA	6,95	2,29	16,47

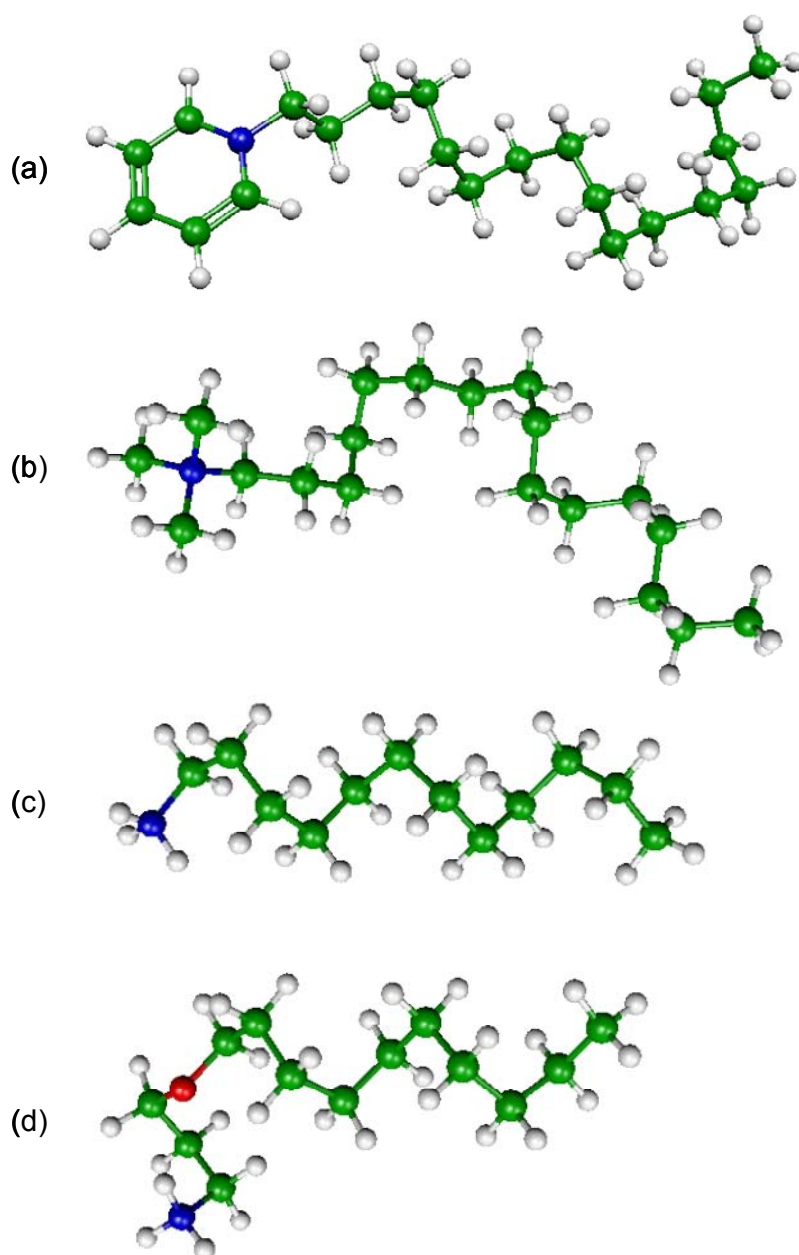


Figura 5.24: Estruturas do CCP (a), CTAB (b), DDA (c) e EDA (d).

Os cálculos das áreas foram realizados no programa Molekel, a partir das estruturas otimizadas pelo método aproximado da DFT (Density Functional Theory).

Quanto mais eletronegativa uma molécula ou átomo, maior é a sua tendência de atrair elétrons. No entanto, as diferenças de eletronegatividade entre os quatro reagentes não é significativa, o que indica que o mecanismo de adsorção não esteja ligado à essa propriedade.

O tipo de reagente, se sal quaternário ou amina, indica o comportamento da curva de flotabilidade (Figura 5.25). As curvas com CTAB e CCP seguem a mesma tendência, assim como as curvas de flotabilidade com DDA e EDA. Os sais quaternários causaram uma maior elevação no potencial zeta da caulinita em relação às aminas. Eles também apresentam resultados ligeiramente melhores de flotabilidade. Isso sugere uma maior adsorção dos sais quaternários em relação às aminas, considerando-se toda a faixa de pH.

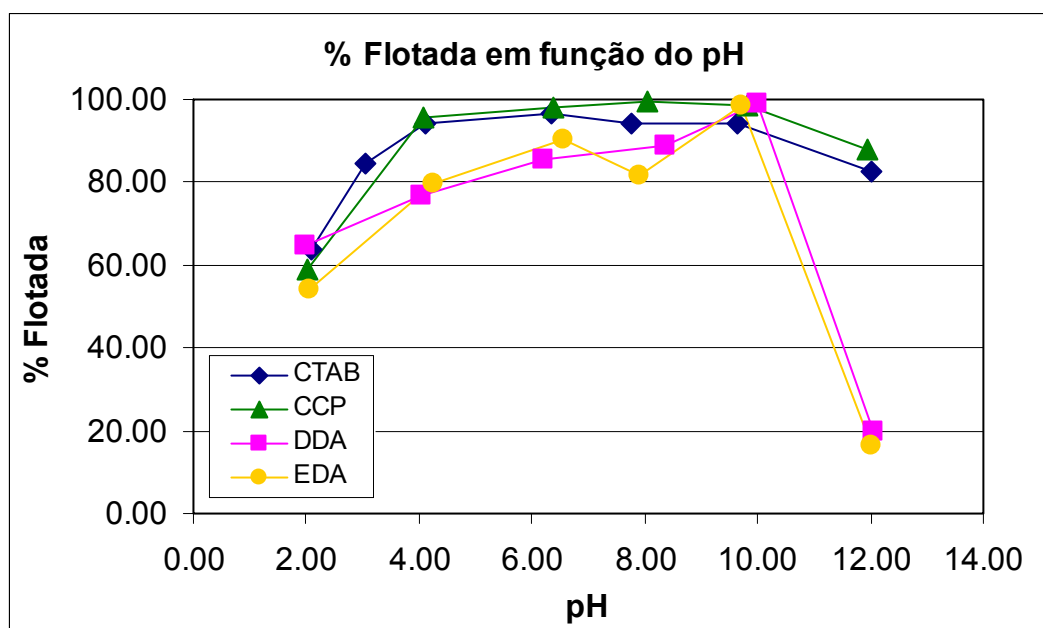


Figura 5.25: Flotabilidade da caulinita em função do pH com CTAB, CCP, DDA e EDA na concentração de 1×10^{-4} mol/L.

A presença do reagente EDA resulta em menor elevação do potencial da caulinita, comparando-se com a elevação causada pela presença dos outros coletores. A molécula EDA possui dois pontos de concentração de carga: um positivo (grupo amino) e outro negativo (oxigênio). Provavelmente, através de um deles, o grupo amino, ocorre efetivamente a adsorção na caulinita e o outro ponto, o oxigênio (negativo), fica exposto na cadeia carbônica, justificando assim a menor elevação do potencial zeta em comparação com os outros coletores. A maior flotabilidade da caulinita, com as aminas, ocorreu em pH 10, assim como a maior alteração do potencial zeta, indicando um aumento na adsorção das aminas com a elevação do pH. Sendo a caulinita pertencente à família dos silicatos é coerente o resultado de maior flotabilidade do mineral, em pH próximo a 10, com as aminas Flotigam EDA e

dodecilamina. Em geral, aminas e eteraminas primárias possuem carga positiva na faixa de pH ácido a moderadamente básica, e carga neutra em pH muito básico, sendo que, nos valores de pH entre 9 e 11 as duas espécies, positiva e neutra, são encontradas.

CTAB e CCP possuem carga positiva em toda faixa de pH. Nenhuma das duas moléculas possui átomo de hidrogênio ligado a elemento altamente eletronegativo. A partir da figura 5.26 pode-se dizer que quanto mais negativo o potencial zeta da caulinita, maior é a sua elevação na presença do CTAB e CCP. Por exemplo, em pH quatro, os coletores causam um aumento no potencial de aproximadamente 30mV e, em pH 10, a elevação é de aproximadamente 40 a 45mV. Acredita-se que em pH ácido o mecanismo de adsorção seja predominantemente eletrostático, o coletor se adsorve nos sítios negativos resultantes de substituição isomórfica na estrutura do mineral. Em pH básico a caulinita possui sítios Si-OH e Al-OH expostos nos planos de borda, esses sítios são possíveis pontos para adsorção do coletor por ligação de hidrogênio. Desta maneira, sugere-se que o mecanismo de adsorção dos sais quaternários na caulinita seja predominantemente eletrostático em pH ácido. Já em pH básico, além do mecanismo eletrostático, acredita-se que também ocorra adsorção por ligação de hidrogênio, o que justifica a maior elevação do potencial zeta nesta faixa de pH.

As aminas possuem átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio, assim, acredita-se que o mecanismo de adsorção das aminas, em toda faixa de pH, seja a soma da adsorção por efeito eletrostático com a adsorção por ligação de hidrogênio.

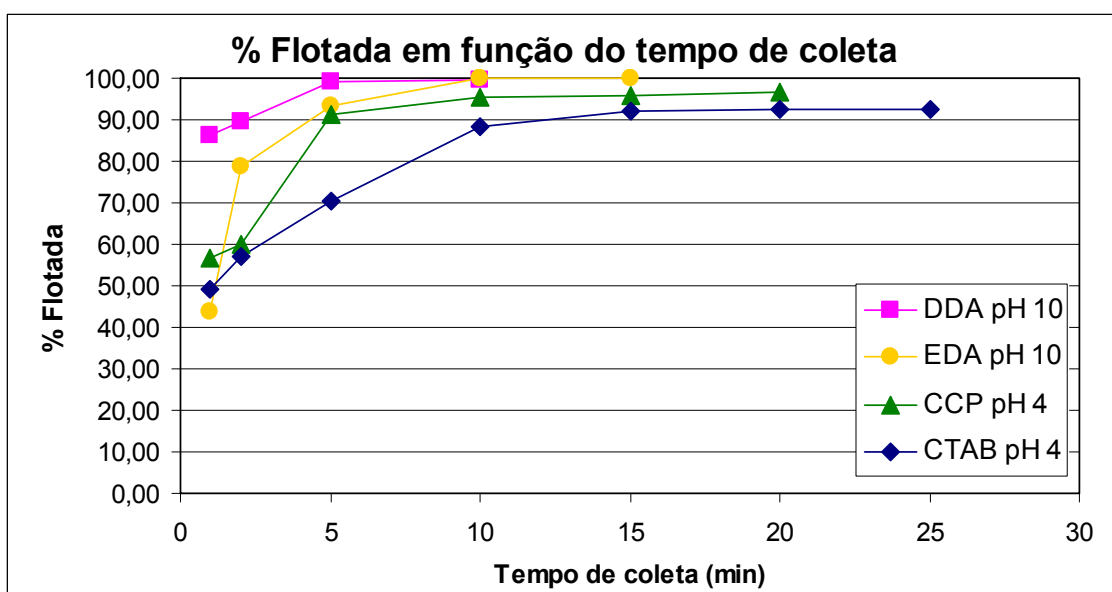


Figura 5.26: Flotabilidade da caulinita em função do tempo de coleta com DDA e EDA em pH 10 e CTAB e CCP em pH 4.

A figura 5.26 apresenta o estudo cinético da flotabilidade da caulinita com a DDA, EDA, CCP e CTAB. Entre os quatro reagentes que apresentaram melhores resultados de flotabilidade da caulinita, a DDA possui o menor raio da cabeça polar, o que pode justificar o fato da DDA apresentar cinética de adsorção mais rápida, pois, no momento da adsorção, os reagentes precisam buscar uma posição de maior estabilidade, evitando interferências estéricas. Entre os quatro reagentes a DDA é o que possui menor impedimento estérico.

6. Conclusões

- Cloreto de cetil piridina, brometo de cetil trimetilamônio, Flotigam EDA e dodecilamina se apresentaram como excelentes coletores para a caulinita na concentração de 1×10^{-4} mol/L.
- O Duomeen T apresenta eficiente ação coletora em concentrações mais elevadas que 1×10^{-3} mol/L.
- O reagente 2-amino-1-hexanol não desempenha papel de coletor da caulinita, provavelmente devido à sua curta cadeia carbônica.
- A cinética de flotação da caulinita com os reagentes testados é bastante lenta, sendo que a cinética com DDA se apresenta como a mais rápida, provavelmente devido ao fator estérico.
- O ponto isoelétrico encontrado para a caulinita foi no pH igual a 4,6.

7. Relevância dos resultados

A presença, cada vez maior, de caulinita em diversos tipos de novos minérios, em especial nos minérios de alumínio (bauxita) e de ferro, é a principal justificativa para a investigação de metodologias que possibilitem sua separação. Devido ao esgotamento das jazidas “ricas” em minerais úteis, os estudos mais apurados de rotas de concentração têm se tornado essenciais.

Outro ponto que justifica a relevância do trabalho é a escassez de referências bibliográficas a respeito do tema. O número de artigos referentes à flotação de caulinita em minérios bauxíticos é muito pequeno e em minérios ferrosos é praticamente inexistente.

Os resultados produzidos nesta dissertação contribuirão para novas pesquisas, especialmente, as focadas em caulinita e em microflotação.

8. Sugestões para trabalhos futuros

O estudo apresentado nesta dissertação propõe o uso de reagentes e condições favoráveis à flotação de caulinita. Propõe-se para trabalhos futuros a investigação do desempenho dos reagentes: dodecilamina (DDA), Flotigam EDA (EDA), brometo de cetil trimetilamônio CTAB e cloreto de cetilpiridina (CCP) em sistemas reais: minério de ferro e bauxita.

Outra proposta é o estudo de condições que acelerem a cinética de flotação da caulinita.

9. Referências bibliográficas

Azevedo, M. A. D. *Caracterização de Caulim Sedimentar*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia de Minas – UFMG, 1992. 169p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

Bittencourt L. R. M., Lin C. L., Miller J. D. The flotation recovery of high-purity gibbsite concentrates from a Brazilian bauxite ore. In: LAKSHMANAN, V.I. Advanced materials applications of mineral and metallurgical processing principles. Littleton, Society for Mining, Metallurgy and Exploration INC. Chapter 9, p. 77 – 85, 1990.

Cao, X. F., Liu C. M., Hu Y. H. Research on the relationship of three amine collector's structure and their flotation performances on three aluminosilicate. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, nº 24, 2008, Beijing, China. Anais, p.1513-1517.

Chen, P. Y., Lin, M. L., Zheng, Z. On the origin of the name kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China. *Applied Clay Science*, v.12, n.1-2, p.1-25, fev, 1997.

Chen, X. Q., Ma J. W., Chen, X. H., Chen, Z. Y., Chen Z. H. Study of middle-low grade bauxite desilication by bi-flotation technology. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, nº 24, 2008, Beijing, China. Anais, p. 1447-1454

Dana, J. D., Hurlbut, C. S. Manual de Mineralogia. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., volume2, 642p. (p. 506 – 508). Rio de Janeiro, 1974

Holtzman, W. The Application of the Verwey and Overbeek. Theory the Stability of kaolinite – Water Systems. Doctor's Dissertation. The Institute of Paper Chemistry. Appleton, Wisconsin. June, 1959

Hu, Y., Jiang, H., Wang, D. Electrokinetic behavior and flotation of kaolinite in CTAB solution. *Minerals Engineering*, n.16, p. 1221-1223, 2003.

Hu, Y., Liu, X., Xu, Z. Role of crystal structure in flotation separation of diaspore from kaolinite, pyrophyllite and illite. *Minerals Engineering*, n.16, p. 219-227, 2003b.

Hu Y., Liu, X. Chemical composition and surface property of kaolins. *Minerals Engineering*, n. 16, p. 1279-1284, 2003.

Johnson, S. B., Franks, G. V., Scales, P. J., Boger, D. V., Healy, T.W., 2000. Surface chemistry-rheology relationships in concentrated minerals suspensions. *International Journal of Minerals Process.* n.58, p.267-304, 2000.

Köster R., Schreck B., Rybinskil V., Dobias B. New reagent systems for the flotation of kaolinite. *Minerals Engineering*, v.5, n.3-5, p.445-456, 1992.

Li, Z., Gallus L. Adsorption of dodecyl trimethylammonium and hexadecyl trimethylammonium onto kaolinite – Competitive adsorption and chain length effect. *Applied Clay Science*, n.35, p. 250-257, 2007.

Massola, C.P., Chaves, A.P., Andrade, C.F., Abreu, C.A.V. Reverse Froth Flotation of Bauxites from the Zona da Mata área. In: XXII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, v.1, 2007, Ouro Preto, MG, Brasil.

Palmer, B. R.; Gutierrez, G.; Fuerstenau, M. C..Mechanisms Involved in the Flotation of Oxides and Silicates with Anionic Collectors: Part 1. *Transactions AIME*, v. 58, p 257-260, setembro, 1975.

Santos, P.S. Bauxitos e argilas para a fabricação de alumina e de alumínio. In: Santos, P.S. *Tecnologia de argilas; Aplicada às argilas brasileiras*. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1975. v.2, capítulo 15, p. 341-373.

Silva F. A. N. G. *Estudos de Caracterização Tecnológica e Beneficiamento do Caulim da Região Borborema-Seridó (RN)*. Rio de Janeiro: Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia – UFRJ, 2007. 67p. (Dissertação, Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais).

Silva P. R. R., Andrade L. R. M., Araújo F. S. D., Leite J. Y. P. Flotabilidade do caulim utilizando como coletor catiônico Duomeen T. In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, v.1, 2006, Natal, RN, Brasil.

Silva S. P. *Balanço Mineral Brasileiro, 2001: Caulim*. Departamento Nacional de Pesquisa Mineral.

Viana, P. R. M. *Flotação de Espodumênio, Microlina, Muscovita e Quartzo com coletores aniônicos, catiônicos, anfóteros e mistura de coletores*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais Minas Gerais, 2006, 201p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

Wang, Y., Hu Y., He, P., Gu, G. Reverse flotation for removal of silicates from diasporic-bauxite. *Minerals Engineering*, v. 17, p. 63-68, 2004.

Xu, Z., Plitt, V., Liu, Q. Recent advances in reverse flotation of diasporic ores – A Chinese experience. *Minerals Engineering*, v. 17, p. 1007-1015, 2004.

Yuehua, H., Wei S., Haipu L., Xu Z. Role of macromolecules in kaolinite flotation, *Minerals Engineering*, n.17, p.1017-1022, abril, 2005.

Yuehua, H., Wei S., Hao J. Miller J. D., Fa K. The anomalous behavior of kaolinite flotation with dodecil amine collector as explained from crystal structure considerations. *International Journal Minerals Process*, n.76, p.163-1172, dezembro, 2004.

Zhang, L. M., Hu, Y. H., Cao, X. F., Ouyang, K. Study on mechanism of N,N-alkyl dodecyl amine in flotation of kaolinite and diaspore. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, nº 24, 2008a, Beijing, China. Anais, p. 1580-1586.

Zhang, L. X., Chen, X. Q., Liu X. Review of flotation desilication on diasporic bauxite. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, nº 24, 2008b, Beijing, China. Anais, p. 1485-1490

Zhang, Y. H., Wei D. Z., Zeng, K. W., Ren, A. J., Zheng, G. B., Liu, S. H. Chen, D. Z. Application and development of depressant BK501 in the desilication from bauxite by reverse flotation. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, nº 24, 2008c, Beijing, China. Anais, p. 1563-1567

Zhao, S. M., Wang, D. Z., Hu Y. H., Liu B. D., Xu J. The flotation behaviour of N-(3-aminopropyl)-dodecanamide on three aluminosilicates. *Minerals Engineering*, n.16, p.1391-1395, setembro, 2003.

10. Anexos

10.1. Anexo 1 – Espectro de fluorescência de raios-X

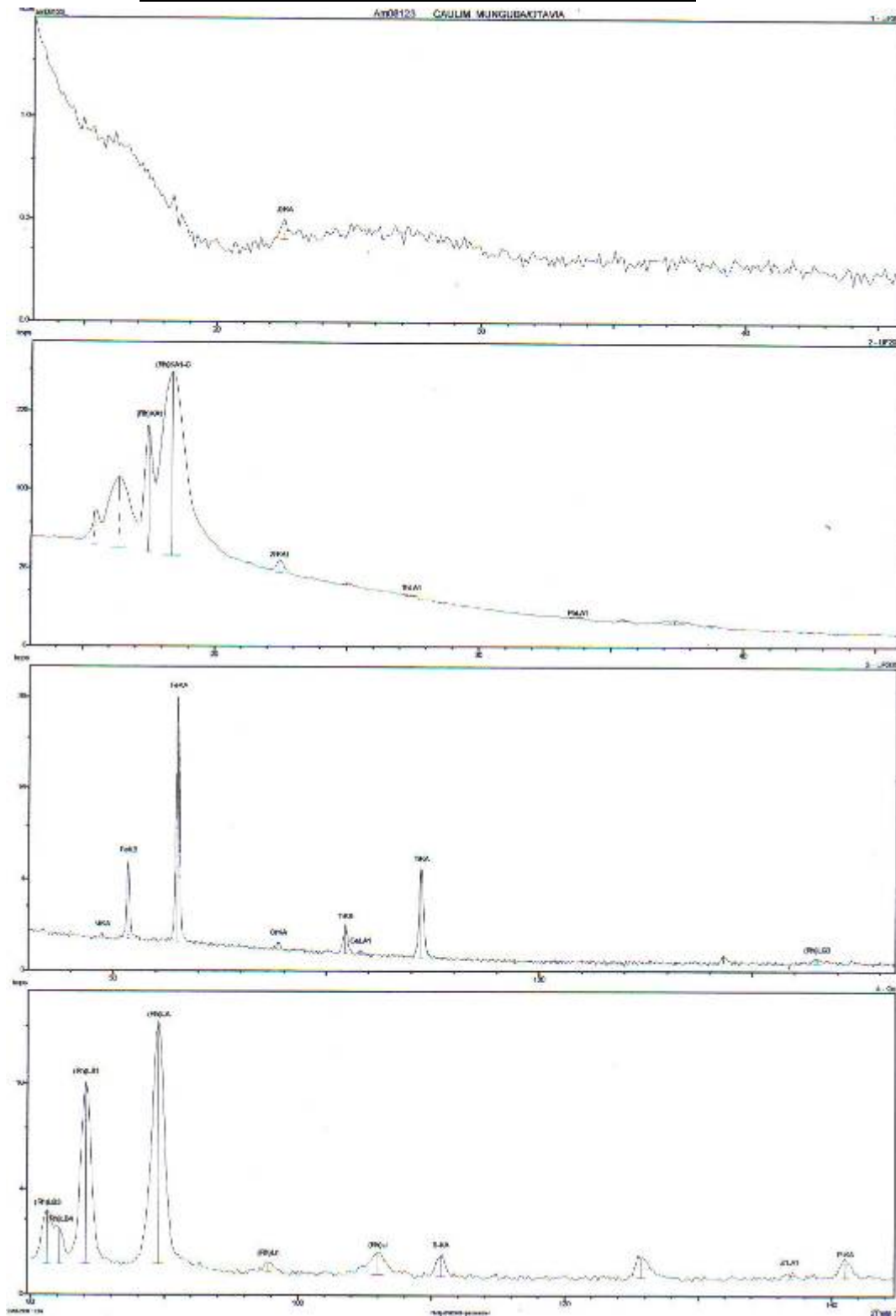


Figura 10.1 (a): Espectro de Fluorescência de Raios-X.

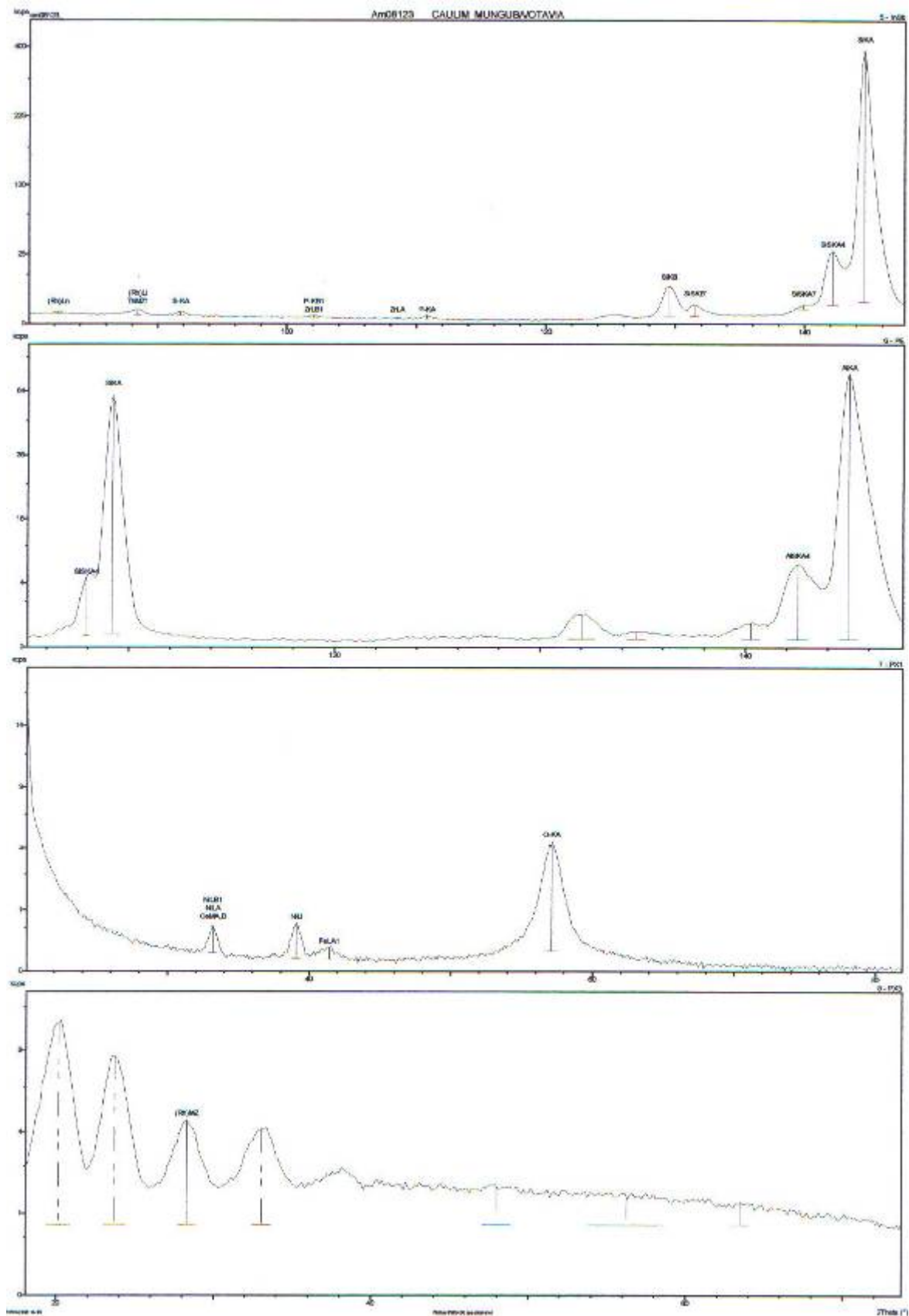


Figura 10.1 (b): Espectro de Fluorescência de Raios-X.

10.2. Anexo 2 – Espectro de difração de raios-X

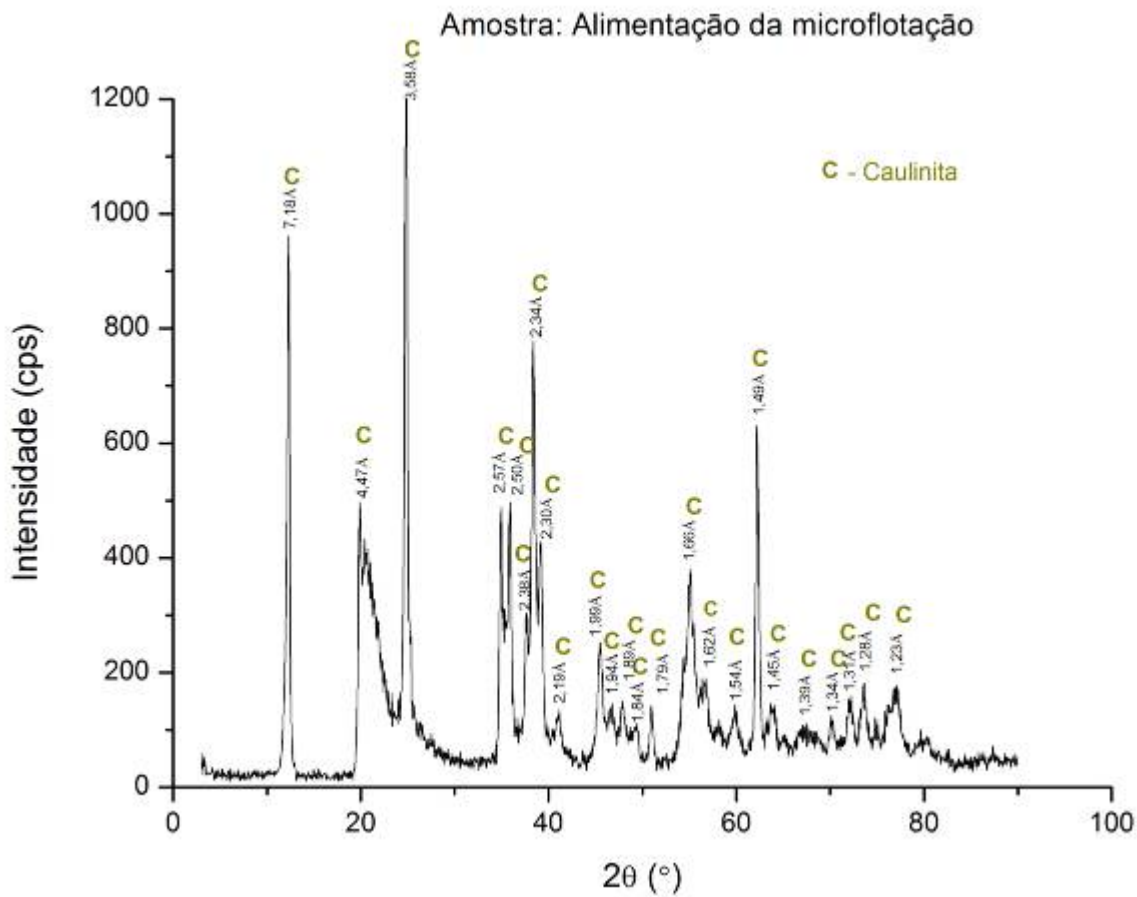


Figura 10.2: Difratograma da fração que alimentou a microflotação.

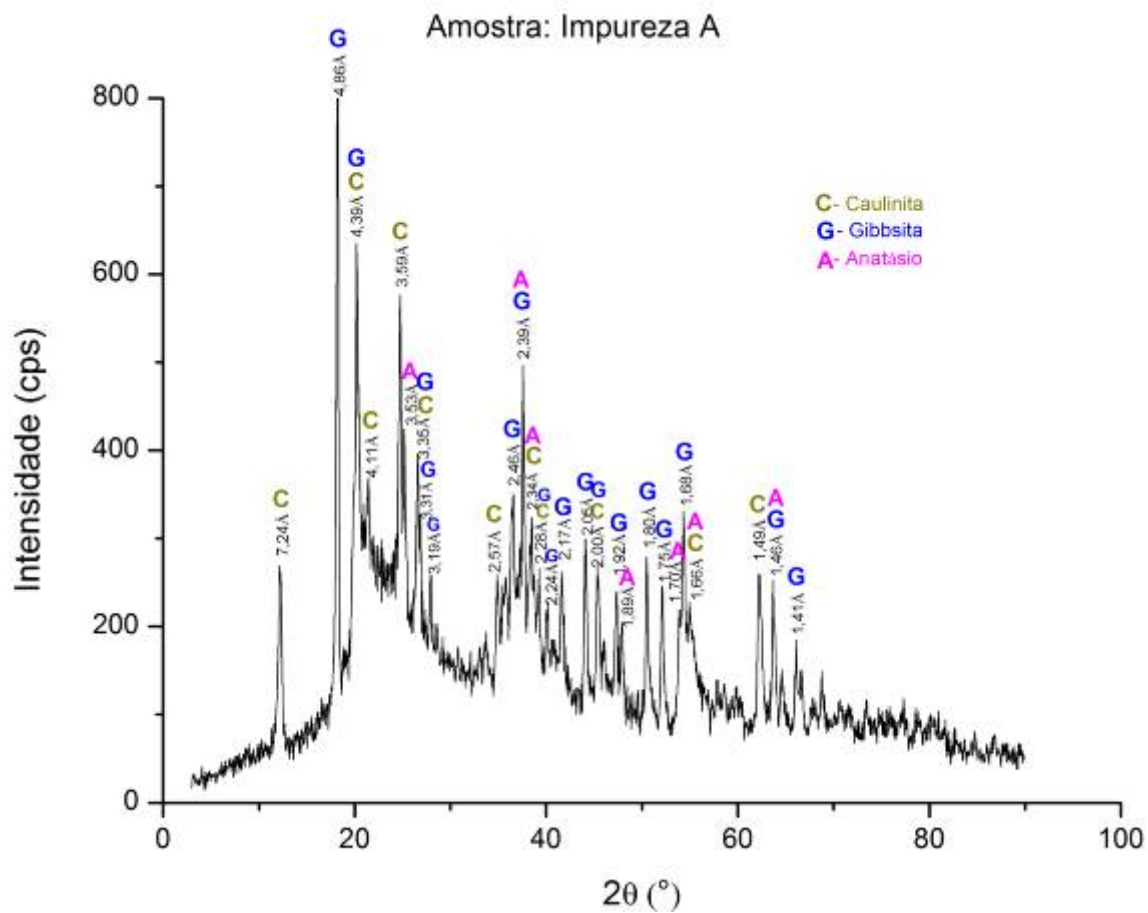


Figura 10.3: Difratoograma da impureza A.

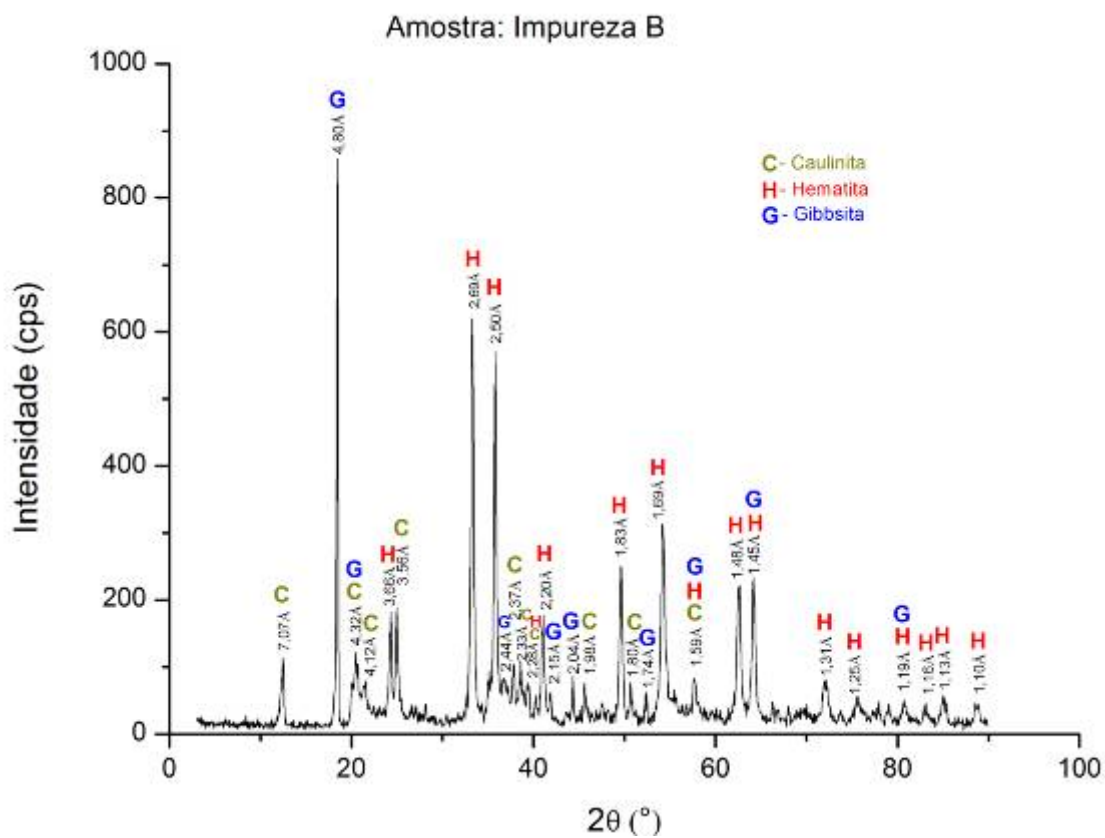


Figura 10.4: Difratoograma da impureza B.

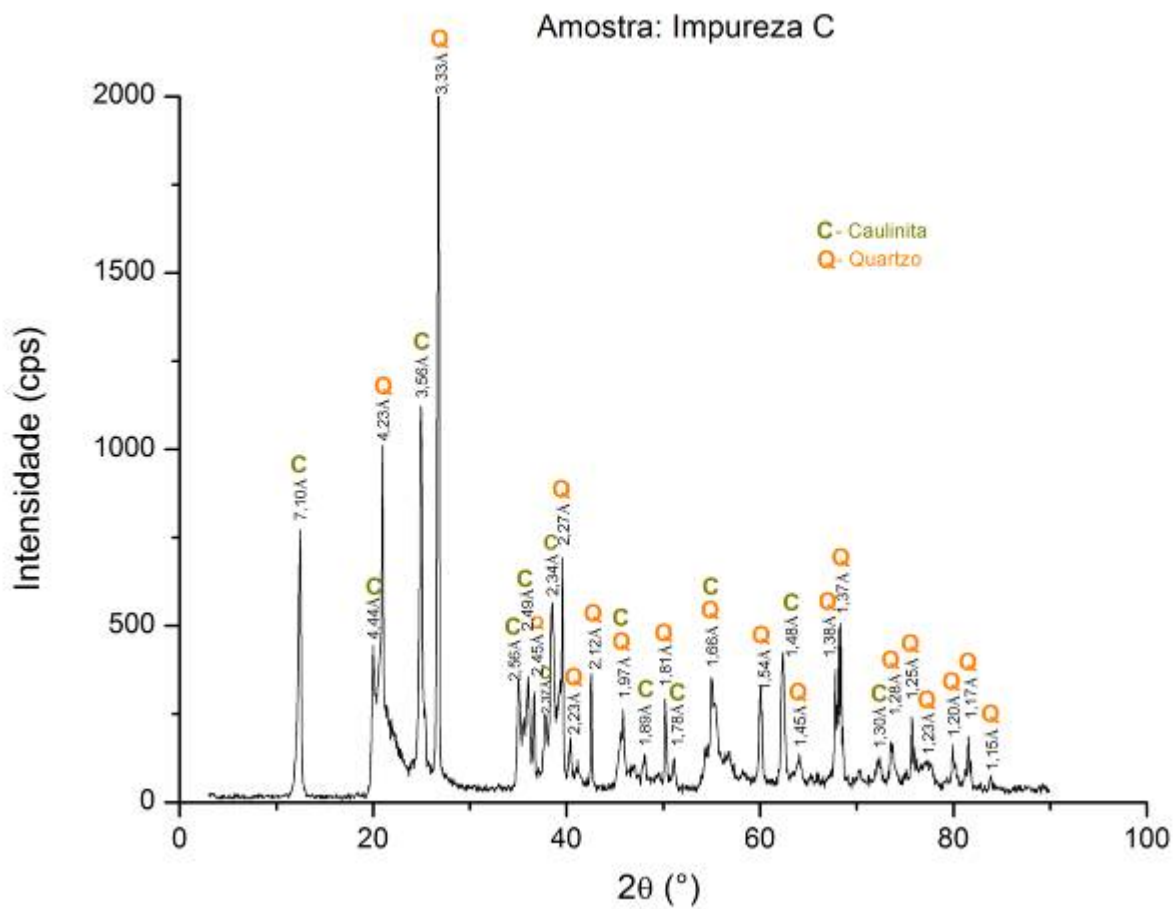


Figura 10.5: Difratoograma da impureza C.