

## Tema 2 - Interação entre coletores e minerais

### 2.1 Introdução

Para melhor compreender o comportamento dos minerais frente ao processo de flotação se pode agrupá-los em famílias tecnológicas que apresentam características distintas, como aquelas apresentadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Famílias tecnológicas, coletores e características relevantes ao processo de flotação.

Famílias/minerais	Coletor Mais Utilizado	Características Importantes
Minerais Naturalmente Hidrofóbicos (grafita, talco, carvão)	Óleo diesel ou querosene $C_nH_{2n+1}$	- Em alguns casos, pode-se prescindir do uso de coletor; - Imprescindível o uso de espumantes. - Desnecessária a deslamagem antes da flotação.
Sulfetos (pirita, galena, calcopirita, esfalerita, pentlandita)	Xantatos $R-O-CSS^-$ (cadeia $C_2-C_5$ )	- Desempenho da flotação é muito afetado pelas reações de oxidação-redução que ocorrem com os minerais antes e durante a flotação; - Imprescindível o uso de espumantes. - Desnecessária a deslamagem antes da flotação.
Óxidos e Silicatos (quartzo, feldspato, micas, hematita, cromita, pirocloro, ilmenita)	Aminas (todos os tipos) (*) $R-NH_3^+$ (cadeia $C_8-C_{12}$ )	- Desempenho da flotação é muito dependente do pH; - Em muitos casos, o uso de espumante não é necessário. - A deslamagem antes da flotação é necessária, visto que evita a formação de espuma em excesso e favorece a seletividade.
Sais Semi-Solúveis (apatita, calcita, fluorita, barita, scheelita)	Ácidos Graxos $R-COO^-$ (cadeia $C_{16}-C_{18}$ )	- Desempenho da flotação é dependente da dureza da água (pCa, pMg); - Em muitos casos, o uso de espumante não é necessário. - A deslamagem antes da flotação é necessária, visto que evita o excesso de espuma e favorece a seletividade.
Sais Solúveis (halita, silvita, carnalita)	Aminas primárias $R-NH_3^+$ (cadeia $>C_{18}$ )	- Flotação é executada em salmouras; - Espumantes são usados na maioria dos circuitos industriais. - A deslamagem antes da flotação é necessária, visto que evita o excesso de espuma e favorece a seletividade.

(\*) Em alguns casos são também usados coletores aniônicos na flotação de óxidos.

É importante que engenheiros que trabalham com a flotação de minerais conheçam os mecanismos que regem a interação coletor-mineral a fim de que os mesmos possam:

- i. Escolher coletores mais indicados para serem utilizados no desenvolvimento de processos de flotação;
- ii. Controlar o desempenho do processo de flotação, assim como tomar decisões;
- iii. Interpretar o desempenho da flotação em função da natureza das interações coletor-mineral.

## 2.2. Energia livre de adsorção de coletores em minerais

Conforme a expressão 2.1, a energia livre de adsorção ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) de coletores em minerais é o somatório de várias interações, como: eletrostática, química, associações laterais entre as cadeias hidrocarbônicas (van der Waals) e hidratação da superfície. Se  $\Delta G^{\circ}_{ads} < 0$ , a adsorção é termodinamicamente favorável.

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta G^{\circ}_{ele} + \Delta G^{\circ}_{quim} + \Delta G^{\circ}_{vdw} + \Delta G^{\circ}_{hid} \quad (2.1)$$

Onde:

$\Delta G^{\circ}_{ele}$  → Contribuição oriunda da interação eletrostática (repulsão ou atração);

$\Delta G^{\circ}_{quim}$  → Contribuição oriunda da interação química entre coletor e mineral;

$\Delta G^{\circ}_{vdw}$  → Contribuição oriunda das interações laterais entre as cadeias hidrocarbônicas dos coletores;

$\Delta G^{\circ}_{hid}$  → Contribuição oriunda da camada de hidratação que existe na interface sólido/líquido antes da interação coletor/mineral.

Na atração eletrostática, o coletor é atraído pela superfície do mineral que exhibe carga de sinal oposto. Neste caso,  $\Delta G^{\circ}_{ele}$  terá sinal negativo, visto que contribuirá para a fixação do coletor na interface mineral/solução  $\Delta G^{\circ}_{ads} < 0$ . O exemplo mais clássico é o de um coletor catiônico (alquil amina) que se adsorve na superfície de óxidos e silicatos cujas partículas encontram-se carregadas negativamente. Por outro lado, se a superfície do mineral exhibir excesso de cargas positivas, ocorrerá repulsão entre o mineral e a alquil amina e, conseqüentemente,  $\Delta G^{\circ}_{ele}$  apresentará sinal positivo (a repulsão eletrostática se oporá à adsorção).

A contribuição oriunda de interação química ocorre quando o coletor é um ânion que se adsorve na superfície do mineral através de uma reação química com os cátions lá existentes, normalmente formando um sal. É o exemplo da adsorção de ácidos graxos (oleato) na superfície do mineral apatita, precipitando oleato de cálcio na superfície do mineral. Assim, quando ocorre interação química entre coletor e mineral,  $\Delta G^{\circ}_{quim} < 0$ .

Todo surfactante (coletor) apresenta cadeia hidrocarbônica. Por isto, quando este se adsorve na superfície dos minerais, suas cadeias hidrocarbônicas desenvolvem interações laterais cadeia-cadeia que favorecem a

fixação do coletor na interface mineral/solução. Por isto, quanto mais comprida for a cadeia hidrocarbônica do coletor, mais intensa será a contribuição  $\Delta G_{\text{vdw}}^{\circ}$  para a energia livre de adsorção  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ . Importante ressaltar que  $\Delta G_{\text{vdw}}^{\circ}$  apresenta sempre valor negativo, isto é, contribui para que  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} < 0$ .

No processo de flotação, as partículas minerais encontram-se imersas em meio aquoso quando os coletores são adicionados ao sistema. Para que ocorra adsorção do coletor na interface mineral/solução é necessário remover as moléculas de água que antes lá existiam. Por isto,  $\Delta G_{\text{hid}}^{\circ}$  trabalha sempre contra a adsorção, isto é, sempre apresenta sinal positivo.

De acordo com o mecanismo predominante de interação do coletor com o mineral, as diferentes contribuições apresentadas na expressão 2.1 exercem protagonismo. É o que ilustra a Tabela 2.2.

### 2.3 Interação eletrostática

A contribuição das interações eletrostáticas para a energia livre de adsorção é estimada pela expressão 2.2.

$$\Delta G_{\text{ele}}^{\circ} = z\Psi F \quad (2.2)$$

Onde:

$z$  = carga do íon adsorvato;

$F$  = Constante de Faraday = 96.487 C/mol;

$\Psi$  = Diferença de potencial entre a superfície da partícula mineral e o seio da solução.

De acordo com a expressão (2.2), temos que:

- i. Quando  $z$  e  $\Psi$  apresentam mesmo sinal, o produto  $z\Psi F$  apresenta sinal positivo, isto é,  $\Delta G_{\text{ele}}^{\circ} > 0$ . Neste caso, o coletor é repelido da superfície do mineral;
- ii. Quando  $z$  e  $\Psi$  apresentam sinais opostos, o produto  $z\Psi F$  exibe sinal negativo, isto é,  $\Delta G_{\text{ele}}^{\circ} < 0$ . Neste caso, o coletor sofre atração eletrostática pela superfície do mineral.

Partículas minerais podem apresentar a predominância de cargas positivas ou negativas em virtude de sua interação com íons presentes no meio aquoso (íons determinadores de potencial, como  $H^+$  e  $OH^-$ ). Consequentemente, magnitude e sinal de  $\Delta G_{\text{ele}}^{\circ}$  serão dependentes da concentração desses íons na polpa, isto é, do seu pH.

Tabela 2.2 – Contribuições mais importantes para a energia livre de adsorção de coletores em minerais.

Famílias	Coletor	$\Delta G^{\circ}_{\text{ele}}$	$\Delta G^{\circ}_{\text{quim}}$	$\Delta G^{\circ}_{\text{vdw}}$	$\Delta G^{\circ}_{\text{hid}}$
Sulfetos	Xantatos R-O-CSS <sup>-</sup> (cadeia C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	Pequena se comparada a $\Delta G^{\circ}_{\text{quim}}$ .	Preponderante, visto que a adsorção de xantato em sulfetos decorre de interações químicas.	Irrelevante, pois o xantato normalmente apresenta cadeia curta (máximo 5 carbonos)	Pequena quando a oxidação da superfície não ocorre em larga extensão.
Óxidos e Silicatos	Aminas (*) e (**) R-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> (cadeia > C <sub>10</sub> )	Muito relevante, visto que aminas (positivamente carregadas) são atraídas por cargas negativas presentes na interface mineral/solução.	Nula, visto que a interação amina/minerais não envolve reação química.	Muito relevante, pois as aminas utilizadas na flotação desses minerais exibem cadeia longa (acima de 10 de carbonos)	Maior que a dos sulfetos e menor do que os sais semi-solúveis.
Sais Semi-Solúveis	Ácidos Graxos R-COO <sup>-</sup> (cadeia C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> )	Pouco relevante se comparada à magnitude de $\Delta G^{\circ}_{\text{quim}}$ .	Preponderante, visto que a adsorção de oleato (ácidos graxos) nos minerais desta família é natureza química.	Muito relevante, pois ácidos graxos exibem cadeia longa.	Maior do que a dos óxidos e silicatos, mas menor que a dos sais solúveis.
Sais Solúveis	Aminas primárias R-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> (cadeia >C <sub>18</sub> )	Pouco relevante em virtude dos minerais apresentarem potencial zeta próximo de zero (***)	A interação química (pontes de hidrogênio) entre o coletor e o mineral é fraca.	Muito alta em virtude do tamanho usual da cadeia do coletor (comprimento $\geq$ C <sub>18</sub> )	A mais alta entre os minerais.

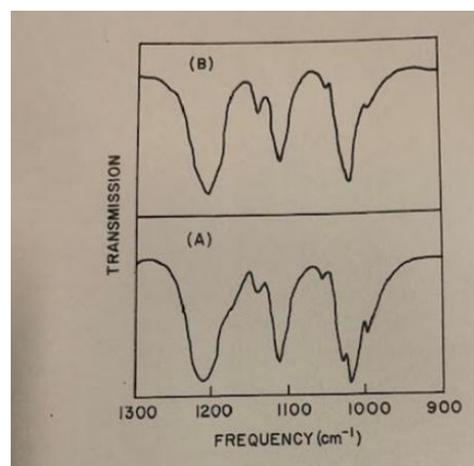
(\*) Primárias, secundárias, terciárias e sais quaternários de amônio. (\*\*) Coletores aniônicos quando for necessário.

(\*\*\*) Alta força iônica das salmouras diminui a magnitude do potencial zeta das partículas.

Íons determinadores de potencial de segunda ordem, como os produtos da hidrólise de cátions metálicos ( $M^{n+}$ ) presentes na água da flotação, também exercem papel importantíssimo na magnitude e sinal da variável  $\Psi$ . Deste modo, tanto a concentração do cátion ( $pM^{n+}$ ) na solução quanto seu pH influenciam na magnitude e sinal da contribuição eletrostática ( $\Delta G_{ele}^0$ ) para a energia livre adsorção ( $\Delta G_{ads}^0$ ) do coletor na interface mineral/solução.

## 2.4 Interação química

Reações químicas genericamente representadas pela Expressão 2.3 indicam a ocorrência de interação entre o ânion coletor ( $A^-$ ) e cátions metálicos ( $M^{n+}$ ) existentes na interface mineral/solução que resultam na formação de uma nova substância na superfície dos minerais que lhes confere caráter hidrofóbico, conforme ilustra a Figura 2.1, onde se mostra através de espectroscopia no infravermelho a formação do xantato de chumbo na superfície da galena (PbS) após o mineral ter sido condicionado com etil xantato.



(Leja et al, 1963)

Figura 2.1 – Espectro infravermelho de etil xantato de chumbo (A) e galena depois de condicionamento com etil xantato (B).

## 2.5 Interações laterais entre as cadeias hidrocarbônicas (VDW)

$\Delta G_{\text{vdw}}^{\circ}$  contribui para  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  através da interação lateral entre as cadeias hidrocarbônicas dos coletores que adsorvem na interface mineral/solução. Trata-se, pois, de uma contribuição que sempre apresenta sinal negativo, isto é, interações entre cadeias sempre favorecem a fixação das moléculas na interface (contribuindo para o sinal negativo de  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ ).

A magnitude de  $\Delta G_{\text{vdw}}^{\circ}$  é função do tamanho da cadeia do coletor: cada grupo  $\text{CH}_x$  ( $\text{CH}_3$  ou  $\text{CH}_2$ ) pertencente à cadeia contribui com  $\approx 1kT$ , onde  $k$  é a constante de Boltzman ( $k=1,38 \times 10^{-23}$  J/K) e  $T$  é a temperatura absoluta. Então quanto mais longa for a cadeia do coletor, maior a contribuição de  $\Delta G_{\text{vdw}}^{\circ}$  para  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ . Deste modo, temos a expressão 2.4.

$$\Delta G_{\text{vdw}}^{\circ} = n kT * N \quad (2.4)$$

Onde:

$n$ = número de grupos  $\text{CH}_x$  presentes na cadeia hidrocarbônica do coletor;

$kT$ = Produto entre a temperatura absoluta ( $T$ ) e a constante de Boltzman ( $k$ ) = contribuição relativa a 1 grupo  $\text{CH}_x$  existente na cadeia hidrocarbônica;

$N$ = número de Avogadro =  $6,02 \times 10^{23}$ .

## 2.6 Interação água-mineral ( $\Delta G_{\text{hid}}^{\circ}$ )

Para que espécies coletoras se adsorvam na interface mineral/solução, será necessário deslocar moléculas de água anteriormente fixadas na interface sólido/líquido ou mesmo competir com elas por sítios da mesma interface. Daí a razão de se considerar o sinal de  $\Delta G_{\text{hid}}^{\circ}$  como sendo positivo, isto é, sempre agindo contra a adsorção do coletor.

Para estimar a magnitude de  $\Delta G_{\text{hid}}^{\circ}$ , pode-se utilizar alguns dados termodinâmicos como referência:

- i. A energia de adesão da água ao sólido constitui um indicativo primário, porém valioso para inferências e comparações entre diferentes minerais. De acordo com resultados apresentados na Tabela 2.3, o mineral grafita; por ser naturalmente hidrofóbico, apresenta energia de adesão 144% inferior à apresentada pelo quartzo, mineral hidrofílico da família dos silicatos;
- ii. Minerais sulfetados, por serem susceptíveis à oxidação em função das condições físico-químicas da polpa, poderão apresentar baixo valor de  $\Delta G_{\text{hid}}^{\circ}$  quando sua superfície está pouco oxidada, assim como mais altos valores quando sua superfície estiver mais oxidada.

Tabela 2.3 – Energia de adesão água/sólido, estimativa de  $\Delta G_{\text{hid}}^{\circ}$  e ângulo de contato.

Minerais	Energia de Adesão (*)	Ângulo de Contato
C (grafita)	0,295 J/m <sup>2</sup>	86°
SiO <sub>2</sub>	0,720 J/m <sup>2</sup>	0°-15°
BaSO <sub>4</sub>	0,610 J/m <sup>2</sup>	0°-15°
SnO <sub>2</sub>	0,800 J/m <sup>2</sup>	0°-15°

(\*) Rabockai, 1979

## 2.7 Flotação de óxidos e silicatos e sua interação com coletores

Óxidos e silicatos compõem uma numerosíssima família cujos membros contêm os elementos químicos mais abundantes da crosta terrestre (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg) que são combinados para formar silicatos (feldspato, quartzo, micas, argilas, piroxênios, anfibólios, olivina e outros), além de óxidos de grande valor econômico, visto que fornecem metais indispensáveis para a indústria: ferro (hematita, magnetita, goethita), cromo (cromita), nióbio e tântalo (pirocloro, tantalita), gibbsita (alumínio), titânio (ilmenita, rutilo), manganês (pirolusita, psilomelano), estanho (cassiterita).

Os minerais desta família apresentam caráter hidrofílico pronunciado (alto  $\Delta G_{\text{hid}}^{\circ}$ ) em função da ocorrência de pontes de hidrogênio entre moléculas de água e átomos de oxigênio existentes na superfície de suas partículas. Por isto, tais minerais demandam coletores de cadeia longa (normalmente acima de 10 carbonos na cadeia hidrocarbônica) que conferem altos valores para  $\Delta G_{\text{vdw}}^{\circ}$  que trabalharão a favor da adsorção de coletores na interface mineral/solução e com isto induzir o caráter hidrofóbico que permitirá realizar a flotação.

Tratando-se de uma numerosa família, torna-se difícil encontrar conceitos, tendências tecnológicas e exemplos que abranjam todos os seus membros. Sempre será possível encontrar exceções. Todavia, tentaremos apresentar e discutir os pontos em comum ao maior número de casos e aplicações. Para começar, é importante ressaltar três aspectos fundamentais:

i. Qualquer membro desta família poderá se tornar hidrofóbico após sofrer adsorção de coletores catiônicos (aminas de cadeia longa), desde que suas propriedades elétricas interfaciais favoreçam tal adsorção: apresentem excesso de carga elétrica interfacial com sinal negativo. Trata-se, pois, de um tipo de adsorção física (decorrente de atração eletrostática e interação lateral entre as longas cadeias hidrocarbônicas). Este comportamento será apresentado e discutido na seção 2.7.1. A maioria dos silicatos se encaixa nesta regra;

ii. Coletores aniônicos poderão também se adsorver fisicamente na superfície dos minerais desta família quando estes apresentarem acúmulo de carga elétrica positiva na interface mineral/solução. Muitas vezes tal excesso de carga positiva é oriundo da adsorção de metais hidrolisados (hidroxo-complexos) que se encontram presentes na água da flotação. Este comportamento será apresentado e discutido na seção 2.7.2. Silicatos e óxidos, indistintamente, podem sofrer tal influência;

iii. Coletores aniônicos também podem se adsorver na interface mineral/solução por interação química. A solubilidade do mineral (que proverá cátions metálicos para interagir com o coletor aniônico) e a estabilidade do sal formado entre o coletor aniônico e tais cátions metálicos influenciará a ocorrência desta interação química.

### 2.7.1 Interação com alquil aminas

Alquil aminas são coletores dotados de carga positiva acoplada a uma cadeia hidrocarbônica com média de 10 a 12 grupos  $\text{CH}_x$  (Tabela 2.4). A Figura 2.2 ilustra a estrutura de uma éter-amina.

Tabela 2.4 – Principais aminas graxas (alquil aminas) usadas na flotação de silicatos e óxidos.  
(Adaptada de Gaudin, 1957)

Reagente	Fórmula	Tipo
Dodecilamina (*)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-NH}_2$	Amina alifática primária (cadeia linear ou ramificada)
Cloreto de dodecilamina	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-NH}_3^+\text{A}^-$ (**)	Amina alifática primária neutralizada.
Cloreto de dodecil dimetil amônio	$[\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+\text{Cl}^-$	Sal quaternário de amônio
Acetato ou cloreto de éter amina	$\text{R-O-(CH}_2)_3\text{-NH}_3^+\text{A}^-$ (**) R ~ 10 carbonos	Éter amina alifática neutralizada
Acetato de amina de coco	$\text{RNH}_2^+\text{Ac}^-$ (***)	Peso molecular ~ 203
Amina de sebo (tallow)	$\text{RNH}_2^+\text{Ac}^-$ (****)	Amina primária com $\text{C}_{18}$

(\*) Com cadeia é ramificada (iso) ou linear (n).

(\*\*) A= cloreto, acetato.

(\*\*\*) R = cadeia hidrocarbônica,  $\text{C}_8 < \text{R} < \text{C}_{12}$  com 55% de  $\text{C}_{12}$ .

(\*\*\*\*) Aproximadamente 96% de  $\text{C}_{18}$ .

Coletores de cadeia longa que são dotados de um grupo polar que apresenta carga positiva (alquil aminas) se adsorvem em partículas da família dos óxidos e silicatos quando a interface mineral/solução apresenta acúmulo de carga elétrica com sinal negativo (Fuerstenau, 1985; Leja, 1982). Assim sendo, a magnitude e sinal

de  $\Delta G^{\circ}_{(ads)}$  de alquil amina sobre os minerais desta família são influenciados por  $\Delta G^{\circ}_{ele}$ . Sendo as alquil aminas coletores de cadeia longa ( $>C_{10}$ ), também se espera que  $\Delta G^{\circ}_{vdw}$  também exerça influência sobre  $\Delta G^{\circ}_{(ads)}$ .



Figura 2.2 – Ilustração da estrutura molecular de éter-amina produzida a partir do álcool n-decanol (R=10), após neutralização (normalmente com ácido acético).

Um indicativo do sinal e magnitude da carga elétrica interfacial de partículas minerais é o seu potencial zeta ( $\Psi_z$ ). Na Figura 2.3, temos o comportamento de  $\Psi_z$  do mineral granada versus pH da suspensão, onde podemos verificar que:

- i. Partículas de granada apresentam  $\Psi_z=0$  quando o pH da suspensão é igual a 4 (pH=4). Este pH é denominado de IEP ou Ponto Isoelétrico, visto que  $\Psi_z=0$ ;
- ii. Quando  $pH < 4$ , as partículas de granada apresentarão potencial zeta positivo ( $\Psi_z > 0$ );
- iii. Quando  $pH > 4$ , as partículas apresentarão potencial zeta negativo ( $\Psi_z < 0$ ).

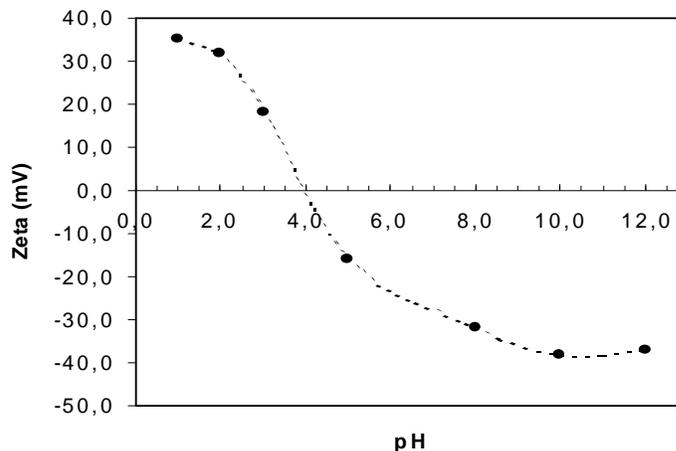


Figura 2.3 – Potencial Zeta do mineral granada versus pH da suspensão.

Quando se utilizar aminas como agente coletor para minerais desta família e desejar escolher o pH de flotação, o engenheiro deverá buscar na literatura informação sobre o Ponto Isoelétrico (IEP) do mineral que se deseja flotar ou então o seu Ponto de Carga Zero (PCZ). Tanto IEP como PZC se referem a um valor particular de concentração de íons determinadores de potencial (mais comumente  $H^+$  e  $OH^-$ ) em que a interface mineral/solução se apresenta eletricamente neutra. Uma vez que o conceito de IEP está associado ao potencial zeta ( $\Psi_z$ ) das partículas minerais e o PZC à carga elétrica ( $\sigma$ ) acumulada na interface mineral/solução, o IEP de um mineral imerso em água ocorre num pH onde  $\Psi_z=0$ , enquanto que o PZC se refere à condição de  $\sigma=0$ . Para fins práticos, todavia, pode-se simplificar o raciocínio considerando que IEP e PZC, embora tenham significados físicos diferentes; apresentam valores experimentais muito próximos. A determinação do PZC se dá por titulação do tipo ácido-base, utilizando-se um indicador para identificar o ponto de virada, como se faz na química analítica.

A tabela 2.5 informa o pH em que ocorre o PZC de alguns minerais da família dos óxidos e silicatos. Uma vez que as moléculas de amina (positivamente carregadas) vão adsorver na superfície dos minerais quando o condicionamento for executado numa faixa de pH onde os mesmos apresentarem carga negativa ( $pH > PZC$ ), a contribuição fornecida pela interação de caráter eletrostático ( $\Delta G_{ele}^o$ ) à energia livre de adsorção ( $\Delta G_{ads}^o$ ) assume um papel muito importante. Conclui-se, portanto, que a variável denominada “pH da polpa” é uma das mais importantes no controle operacional de um circuito industrial que realiza flotação de óxidos ou silicatos. Observando os valores apresentados na tabela 2.5, verifica-se que os silicatos apresentam PZC (ou IEP) na faixa ácida ( $0,5 < pH < 6,0$ ) enquanto que os óxidos exibem IEP ou PZC numa faixa mais básica ( $4 < pH < 10$ ).

É importante ressaltar que o comportamento de  $\Psi_z$  versus pH ilustrado na figura 2.3 pode sofrer alterações radicais quando se utiliza água que não é destilada. Como ilustração deste fenômeno, temos a figura 2.4, que indica profunda modificação de magnitude e sinal do potencial zeta do mineral quartzo na presença e ausência do íon  $Pb^{2+}$  em solução. Na presença desse íon, a condição  $\Psi_z=0$  aparece em três diferentes valores de acidez/basicidade:  $pH=1,8$  x  $pH=6,1$  e  $pH=10,8$ . O primeiro ( $pH=1,8$ ) constitui o IEP do mineral, enquanto os dois restantes ( $pH=6,1$  e  $pH=10,8$ ) são chamados de Ponto de Reversão de Zeta (PZR). A reversão do sinal de  $\Psi_z$  na faixa de pH entre 6,1 e 10,8 é devida à adsorção do íon complexo  $PbOH^+$  na interface quartzo/solução, de acordo com a Figura 2.4.

Tabela 2.5 – PZC de Alguns Óxidos e Silicatos (Fuerstenau et al, 1985).

Minerais	PZC	Minerais	PZC
Augita	2,7	Granada	4,4
Bentonita	<3,0	Goethita	6,7
Berilo	3,1-4,4	Hematita	5,0-6,7
Biotita	0,4	Caulinita	3,4
Cassiterita	4,5	Magnetita	6,5
Cromita	5,6-7,2	Pirolusita	5,6-7,4
Crisocola	2,0	Quartzo	1,8
Coríndon	9,0-9,4	Rodonita	2,8
Cummingtonita	5,2	Rutilo	6,7
Cuprita	9,5	Turmalina	4,0
Diopsídio	2,8	Zirconita	5,8

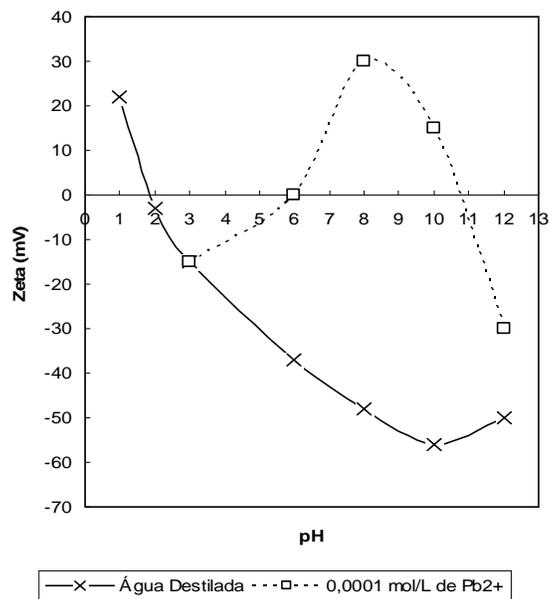


Figura 2.4 – Potencial zeta do mineral quartzo versus pH na presença de água destilada versus solução contendo o íon chumbo (Pb<sup>2+</sup>).

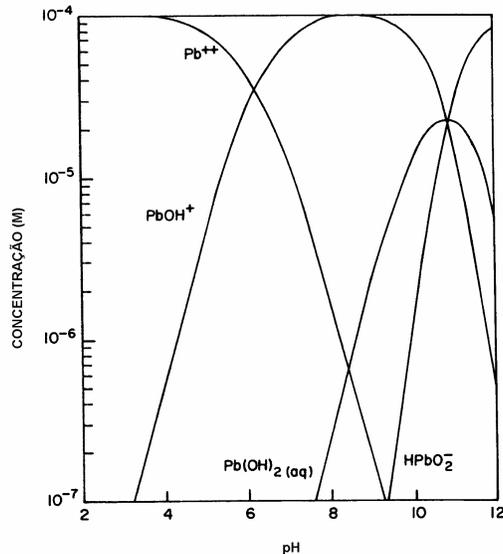


Figura 2.5 – Diagrama de especiação do íon  $\text{Pb}^{2+}$  versus pH da solução na presença de  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  de  $\text{PbCl}_2$ . (Fuerstenau et al, 1976)

O hidróxido-complexo  $\text{PbOH}^+$  (em máxima concentração em  $\text{pH}=8$ , conforme Figura 2.10) é capaz de adsorver na superfície do quartzo através de pontes de hidrogênio, alterando o sinal e magnitude do potencial zeta desse mineral (Fuerstenau e Palmer, 1976). Recomenda-se, pois, que o engenheiro conheça a composição química da água que será utilizada no processo de flotação, com especial enfoque nos cátions metálicos, visto que sua hidrólise permite a formação de hidroxocomplexos  $\text{M}(\text{OH})^{n+}$  que poderão afetar a magnitude e sinal do potencial zeta do mineral que se deseja flotar com o auxílio de coletores catiônicos (aminas).

Utilizando-se amina para flotar granada, a recuperação desse mineral versus pH é ilustrada na Figura 2.6, onde se verifica que (Fuerstenau e Palmer, 1976):

- i. Quando o  $\text{pH} \leq \text{IEP}$  (que ocorre em  $\text{pH}=4$ ), a recuperação é muito baixa ou nula. Isto porque coletor e mineral apresentam carga positiva, gerando repulsão;
- ii. Em  $\text{pH} > 4$ , a recuperação cresce até um patamar próximo de 100%, que ocorre entre  $8 < \text{pH} < 10$ . Isto porque o coletor apresenta carga positiva e o mineral apresenta carga negativa, gerando atração eletrostática entre ambos e favorecendo a flotação;
- iii. Em  $\text{pH} > 10,5$ , o coletor passa da forma solúvel, espécies  $\text{RNH}_3^+(\text{aq})$  e  $\text{RNH}_2(\text{aq})$ , para a forma  $\text{RNH}_2(\text{s})$  que se encontra no estado sólido. Este fato justifica a brusca queda de recuperação em  $\text{pH} > 10,5$ .

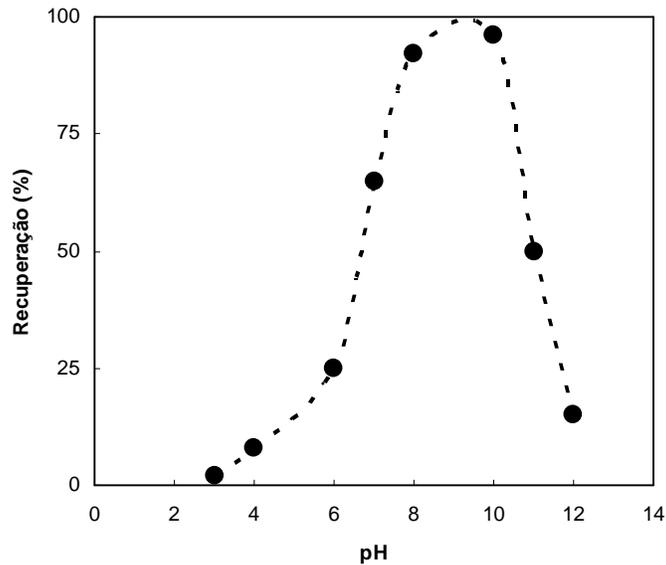
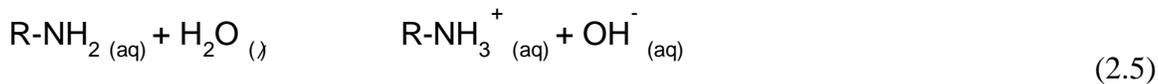


Figura 2.6 – Recuperação de granada com amina ( $30\text{mg/dm}^3$ ) versus pH.

O diagrama de especiação da dodecil amina ( $1 \times 10^{-4}\text{M}$ ) em função do pH da solução é exibido na Figura 2.7, onde se verifica que as espécies  $\text{RNH}_3^+(\text{aq})$  e  $\text{RNH}_2(\text{aq})$  se relacionam através do equilíbrio representado pela Expressão 2.16 cuja constante de equilíbrio é de  $k_b = 4,3 \times 10^{-4}$ . O aparecimento da espécie  $\text{RNH}_2(\text{s})$ , em  $\text{pH} > 10$  é o resultado da precipitação da espécie  $\text{RNH}_2(\text{aq})$ , que obedece à equação representada pela Expressão (2.14), cuja constante de equilíbrio é de  $k = 2 \times 10^{-5}$ . Esta espécie precipitada não tem habilidade para agir como coletor e, por isto, é apontada como a causa da queda da recuperação de granada em  $\text{pH} > 10,5$  reportada na Figura 2.6.



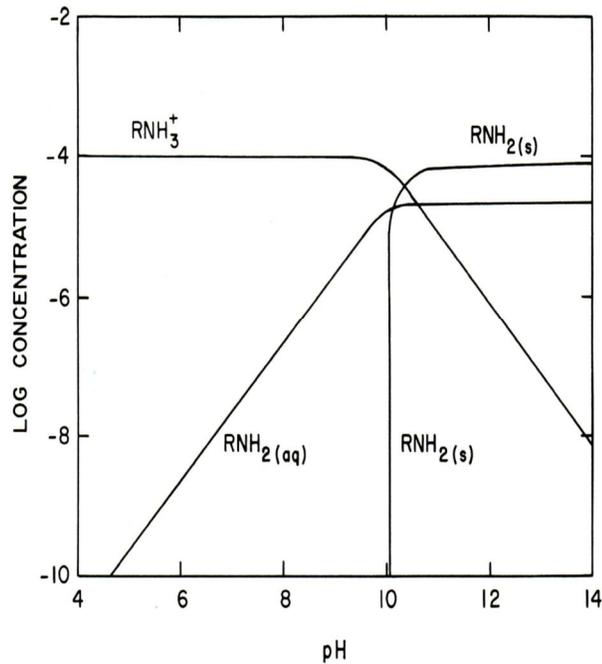


Figura 2.7 – Diagrama de especiação de dodecil amina ( $1 \times 10^{-4}$  M) versus pH.  
 (Fuerstenau et al, 1985)

Com base nos dois equilíbrios químicos representados pela Expressão (2.5) e (2.6), pode-se determinar para um determinado nível de pH a concentração de cada uma das espécies presentes no sistema:  $\text{RNH}_3^+(\text{aq})$ ,  $\text{RNH}_2(\text{aq})$  e  $\text{RNH}_2(\text{s})$ . A distribuição de tais espécies em níveis selecionados de pH é exibida na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Distribuição das espécies  $\text{RNH}_3^+(\text{aq})$ ,  $\text{RNH}_2(\text{aq})$  e  $\text{RNH}_2(\text{s})$ . em função do pH da solução (\*)

pH	Concentração das espécies (M)		
	$\text{RNH}_3^+(\text{aq})$	$\text{RNH}_2(\text{aq})$	$\text{RNH}_2(\text{s})$ .
8,0	$9,98 \times 10^{-5}$	$2,32 \times 10^{-7}$	0
10,6	$1,05 \times 10^{-5}$	$1,05 \times 10^{-5}$	$7,91 \times 10^{-5}$
12,0	$8,60 \times 10^{-7}$	$2,00 \times 10^{-5}$	$7,91 \times 10^{-5}$

(\*) Concentração total de dodecil amina =  $1 \times 10^{-4}$  M.

### 2.7.2 Interação de coletores aniônicos com minerais da família dos óxidos e/ou silicatos

Quando é necessário flotar óxidos e silicatos em pH abaixo do IEP do mineral, trabalha-se com coletores aniônicos, que vão se concentrar na superfície dos minerais através de atração eletrostática: o coletor negativamente carregado será atraído pelas cargas elétricas positivas acumuladas na interface mineral/solução. Tal comportamento é ilustrado na Figura 2.8 para o mineral goethita (IEP ocorre em  $\text{pH}=7$ ), onde se exhibe o comportamento do potencial zeta das partículas do mineral em função do pH e também se compara a recuperação de goethita versus pH na presença de dois coletores aniônicos [alquil sulfato ( $\text{ROSO}_3\text{Na}^+$ ) e alquil sulfonato ( $\text{RSO}_3\text{Na}^+$ )] e um coletor catiônico ( $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$ ).

Observa-se na Figura 2.13 que:

- A goethita apresenta potencial zeta nulo em  $\text{pH}=7$ . Daí a razão de afirmar que seu Ponto Isoelétrico (IEP) ocorre em  $\text{pH}=7$ ;
- Em pH mais básico do que o IEP ( $\text{pH}>7$ ), a recuperação de goethita aumenta na presença do coletor catiônico, sugerindo que o coletor positivamente carregado se adsorve na superfície negativamente carregada dos minerais, corroborando o conceito de adsorção eletrostática ou física;
- Em pH mais ácido do que o IEP ( $\text{pH}<7$ ), a superfície da goethita está carregada positivamente e, por isto, os coletores aniônicos alquil sulfato ( $\text{ROSO}_3\text{Na}^+$ ) e alquil sulfonato ( $\text{RSO}_3\text{Na}^+$ ) são capazes de aumentar a recuperação até valores próximos de 100%, também caracterizando uma interação de natureza eletrostática.

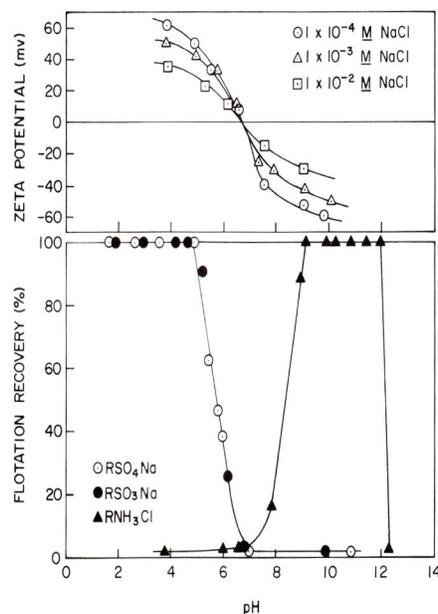


Figura 2.8 – Potencial zeta e recuperação da flotação de goethita em função do pH (Iwasaki et al, 1960).

Todavia, não podemos deixar de considerar que os óxidos e silicatos, em meio mais fortemente ácido, têm sua solubilidade natural acentuada, conforme ilustra a Figura 2.9 para óxidos de ferro. Observa-se na Figura 2.9 que:

- i. Para partículas do mineral hematita suspensas em água destilada, a concentração de ferro em solução aumenta de  $1 \times 10^{-22}$  em pH=7 para  $1 \times 10^{-9}$  M em pH=3. Um aumento de 10 trilhões de vezes!
- ii. Para um hidróxido férrico amorfo, como a limonita, a concentração de ferro em solução aumenta de  $1 \times 10^{-18}$  M em pH=7 para  $1 \times 10^{-5}$  M em pH=3. Novamente um aumento de 10 trilhões de vezes.

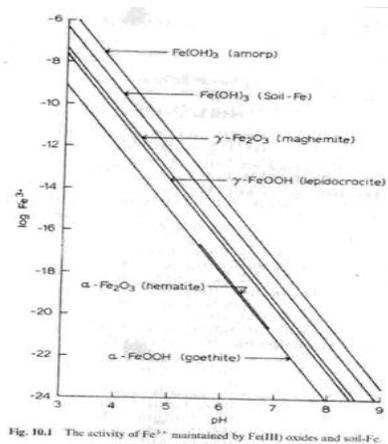


Figura 2.9 – Solubilidade de óxidos de ferro em função do pH da suspensão.

(Garrels & Christ, 1965)

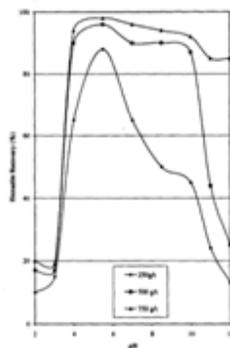
O aumento de solubilidade em meio mais ácido (pH<6) observado na Figura 2.9 informa que óxidos de ferro se comportam como se fossem minerais semi-solúveis nessa faixa de pH, isto é, em meio ácido, partículas de hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se comportam como se fossem de siderita (FeCO<sub>3</sub>). A sessão 2.8 aborda a interação entre os ácidos graxos e minerais semi-solúveis.

A Figura 2.10 ilustra a flotação de hematita em ampla faixa de pH com três coletores aniônicos: alquil hidroxamato, alquil sulfato e laurato (ácido graxo com cadeia C<sub>12</sub>). Informações sobre tais coletores são apresentadas na Tabela 2.7.

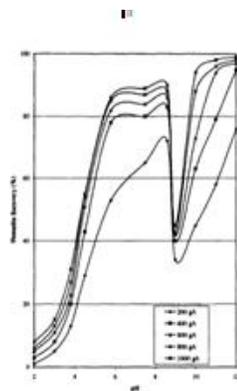
Observa-se na Figura 2.10 que, em meio ácido, os coletores podem interagir quimicamente (precipitação do sal de ferro na superfície) como fisicamente (coletor com carga negativa se adsorve em superfície carregada de carga positiva). Por outro lado, em pH~10, por exemplo, além do coletor estar negativamente carregado, a

superfície dos minerais também está. Deste modo, uma interação coletor-mineral do tipo quimissorção é esperada de ocorrer. A adsorção do tipo quimissorção será apresentada e discutida na Sessão 2.10.

(A) Hidroxamato de sódio



(B) Laurato de sódio



(C) Dodecil sulfato de sódio

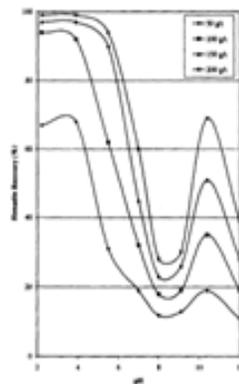


Figura 2.10 – Flotabilidade de hematita versus pH com coletores aniônicos: (A) Hidroxamato de sódio, (B) Laurato de sódio e (C) Alquil sulfato de sódio.

Tabela 2.7 – Fórmula estrutural plana e constante dissociação de coletores aniônicos.

Coletores	Fórmula estrutural plana	-logka
Ácidos graxos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	4,7
Ácido alquil sulfúrico	$\text{R-O-SO}_3\text{H}^+$	Informação não disponível
Ácido alquil sulfônico	$\text{R-SO}_3\text{H}^+$	1,5
Ácido hidroxâmico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{O}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	9,0
Ácido alquil fosfórico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RO}-\text{P}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Informação não disponível