

Microflotação de caulinita utilizando aminas

Kaolinite microflotation using amines

Otávia Martins Silva
Rodrigues

Doutoranda, Curso de Pós-
Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas
Universidade Federal de Minas Gerais
E-mail: otaviamartins@yahoo.com.br

Armando Corrêa de Araujo

Ph.D., Mining and Mineral Processing
Research Center Arcelormittal,
Maizières-lès-Metz, France
E-mail: armando.correa@arcelormittal.com

Antônio Eduardo Clark
Peres

Ph.D., Professor Associado,
Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais
Universidade Federal de Minas Gerais
E-mail: aecperes@demet.ufmg.br

Resumo

O número de estudos a respeito de flotação de caulinita tem crescido nos últimos anos, principalmente, devido às contribuições dos pesquisadores chineses. As bauxitas chinesas apresentam alta quantidade de aluminossilicatos, entre eles caulinita, o que prejudica sua utilização no processo Bayer. Esse trabalho apresenta resultados de testes de microflotação de caulinita com três aminas: dodecilamina (amina primária), Flotigam EDA (eteramina) e Duomeen T (amina graxa). Dodecilamina e Flotigam EDA apresentaram eficiente ação coletora na concentração de 1×10^{-4} mol/L. Duomeen T se mostrou eficiente em concentração mais alta, 1×10^{-3} mol/L. O ponto isoelétrico da caulinita, determinado a partir de medidas de potencial zeta, ocorreu em $\text{pH} = 4,6$. O estudo do potencial zeta da caulinita, na presença e na ausência de dodecilamina e Flotigam EDA, mostrou que a presença de amina no sistema altera seu ponto isoelétrico. Tal variação sugere que ocorreu adsorção dos coletores na superfície da caulinita.

Palavras-chave: Caulinita, amina, microflotação, potencial zeta.

Abstract

The number of studies addressing kaolinite flotation is steadily increasing, mainly, due to Chinese research contributions. The Chinese bauxites present high amounts of aluminosilicates, for example kaolinite, hindering the application of the Bayer process to the ore. Herein are presented the results of kaolinite microflotation tests with three amines: dodecylamine (primary amine), Flotigam EDA (etheramine), and Duomeen T (fatty amine). Dodecylamine and Flotigam EDA presented enhanced collecting action at the concentration of 1×10^{-4} mol/L. Duomeen T was effective at a higher concentration, 1×10^{-3} mol/L. The kaolinite isoelectric point, determined by zeta potential measurements, occurred at $\text{pH} = 4.6$. The kaolinite zeta potential determinations, in the presence and absence of dodecylamine and Flotigam EDA, showed that the amine presence in the system changes the isoelectric point. This change suggests that collector adsorption occurred on the kaolinite surface.

Keywords: Kaolinite, amine, microflotation, zeta potential.

1. Introdução

A flotação de silicatos é um tema extensivamente estudado por pesquisadores da área de Tecnologia Mineral. A flotação, por si só, é um dos métodos de concentração de minérios mais investigados, isto é devido à sua aplicação em ampla faixa granulométrica e à sua versatilidade decorrente da grande quantidade de potenciais reagentes. Os minerais pertencentes à classe dos silicatos compreendem cerca de 25% dos minerais conhecidos e 40% dos minerais comumente encontrados, o que faz com que sejam alvo de grande interesse. Reagentes da família das aminas são os mais usados como coletores na flotação de silicatos.

Mineralogicamente, a caulinita pertence à classe dos filossilicatos (silicatos constituídos por tetraedros de silício e oxigênio estendidos indefinidamente ao longo do mineral). A estrutura cristalográfica da caulinita 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 pertencentes à camada dos octaedros de alumínio e os oxigênios pertencentes à camada dos tetraedros de silício, como pode ser visto na Figura 1. A composição química da célula unitária da caulinita é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

As aminas são reagentes amplamente empregados como coletores na flotação de silicatos. Em geral, apresentam uma cadeia apolar, normal ou ramificada, composta por 10 a 12 carbonos, ligada ao grupo amina ($-\text{NH}_2$). Em meio aquoso, as aminas possuem propensão à hidrólise ou à dissociação governada pelo pH. Sua atividade superficial é afetada pela predominância da espécie iônica ou molecular, sendo que, na grande maioria das vezes, a ação coletora é exercida pela forma iônica.

A adsorção das aminas sobre silicatos é governada por atração eletrostática inicial entre a cabeça polar ionizada do coletor (catiônica) e a superfície mineral

com carga negativa, seguida da formação de hemimicelas por ligações de van der Waals entre as cadeias apolares do coletor (Peres & Araujo, 2006).

Vários pesquisadores apresentaram resultados de estudos de flotação de caulinita com aminas. Silva e outros (2006) avaliaram a flotabilidade do caulim da região nordeste do Brasil com a amina graxa Duomeen T, fabricada pela Akzo Nobel. Os autores realizaram os ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado convencional. O melhor resultado obtido foi de 88% de recuperação, em $\text{pH} = 4$, para a concentração de DuomeenT igual a 10^{-1} g/L.

Cao e outros (2008) avaliaram, não só a flotabilidade de caulinita, mas, também, de outros dois aluminossilicatos: ilita e pirofilita, com três diferentes aminas. As aminas testadas foram: dodecil-1,3-propanodiamina (DN: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$), dodecilamina (DDA: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$) e dimetil-dodecilamina (DRN: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_2$). Todas as aminas apresentaram eficiência para flotar a caulinita em valores de pH próximos a 4. Em geral, os aluminossilicatos apresentam ponto isoelétrico em pH ácido (em torno de pH 4), assim a boa flotabilidade em pH 4 pode ser decorrente do fenômeno de agregação das partículas. Apenas a DN se mostra eficiente para flotar caulinita em maiores

valores de pH. Medidas de potencial zeta indicaram um considerável aumento no PIE da caulinita na presença do reagente DN, variando de 3,6 para 5,2. Espectros no infravermelho mostraram que o DN se adsorveu na superfície do mineral, pois o espectro da amostra, após o teste de microflotação, apresentou a inserção de bandas relativas ao estiramento N-H. Os autores sugerem que o mecanismo de adsorção das aminas, na superfície da caulinita, seja eletrostático com a participação de ligações de hidrogênio. Entre os três reagentes, o DN, por possuir dois grupos polares, é o que apresenta maior eletronegatividade. Portanto sua adsorção sobre a caulinita é a mais intensa, quando comparada à do DRN e DDA, justificando, assim, seu melhor desempenho na flotação.

Zhang e outros (2008) também realizaram testes de microflotação de caulinita com dimetil-dodecilamina (DRN: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_2$). Esses autores realizaram um estudo do mecanismo de flotação da caulinita e do diásporo (mineral de alumínio, $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) com DRN e dietil-dodecilamina (DEN: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$). Testes de bancada foram realizados com um minério sintético composto por diásporo e caulinita na proporção de 2:1, respectivamente. A relação mássica alumina/silica indica a quantidade de caulinita presente

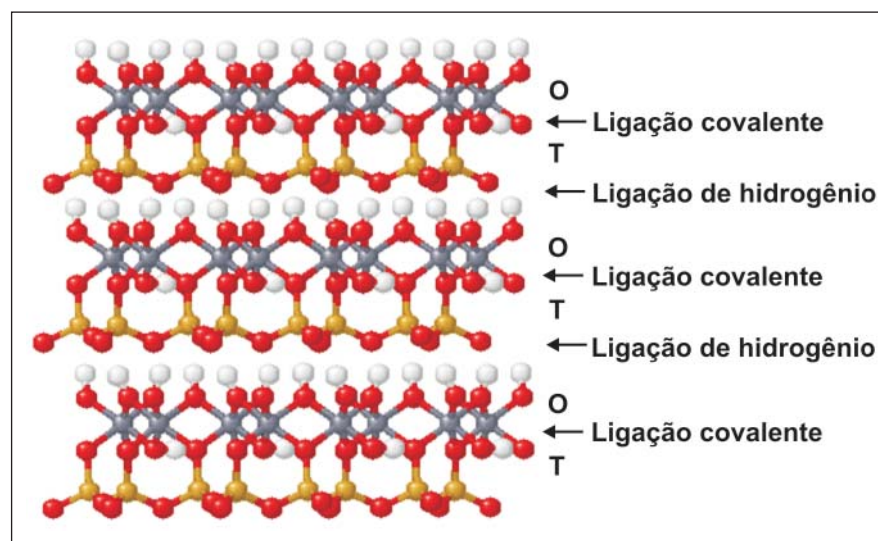


Figura 1 - Estrutura cristalográfica da caulinita (branco: hidrogênio, vermelho: oxigênio, cinza: alumínio, amarelo: silício) (Rodrigues, 2009).

no minério bauxítico, sendo que quanto menor for a referida relação, maior a quantidade de caulinita. A relação mássica alumina/silica (A/S), na alimentação dos testes com DEN, era 4,76 e atingiu 45,40, no concentrado, e 2,14, no rejeito. Já, nos testes com DRN, a relação A/S, na alimentação era 4,96 e atingiu 34,51 e 3,37, no concentrado e rejeito, respectivamente. A partir de cálculos de energia molecular, os autores mostram que, quanto mais átomos de carbono constituem os grupos substituintes do nitrogênio (N), maior é a carga positiva no N, ou seja, menor é sua habilidade em oferecer elétrons e, conseqüentemente, menor sua basicidade. Sendo assim, a energia envolvida, na adsorção do DEN, é maior que do DRN, o que justifica a melhor flotabilidade da caulinita com o primeiro reagente. Medidas de pH mostraram que a presença dos reagentes tornou a superfície da caulinita mais positiva, o que indica que houve adsorção dos coletores, na superfície do mineral.

Yuehua e outros (2005) utilizaram polímeros para agir como floculantes e para favorecer a flotabilidade da caulinita. Segundo os autores, o polímero tem maior afinidade pela face da caulinita que apresenta os octaedros de alumínio. Dessa maneira, o reagente promove um arranjo configuracional das partículas, de maneira que as faces dos octaedros

ficam voltadas umas para as outras e, assim, as faces dos tetraedros de silício ficam expostas na polpa, permitindo uma maior adsorção da amina e uma maior flotabilidade da caulinita. O uso do polímero poliácridamida aniônica elevou a flotabilidade da caulinita com dodecilamina em pH = 10 de, aproximadamente, 10% para 80%.

Nesse trabalho, objetivou-se verificar e encontrar condições que favoreçam a flotabilidade da caulinita com três aminas diferentes: uma eteramina (Flotigam EDA), uma amina graxa (Duomeen T) e uma amina primária (Dodecilamina).

2. Materiais e métodos

A caulinita utilizada, nos testes de microflotação e nas medidas de potencial zeta, é proveniente de uma mina de caulim situada na região de Vila Munguba, distrito de Almerim, Estado do Pará. A amostra foi fornecida pela empresa CADAM (Caulim da Amazônia S/A), pertencente ao grupo Vale. Resultados de análise química confirmaram a elevada pureza da amostra, pelo menos 96%.

A granulometria utilizada, nos testes de microflotação, foi -300µm +45µm; para as medidas de potencial zeta, utilizou-se a granulometria inferior

a 45µm. Realizou-se o ajuste da granulometria através de desagregação da amostra em gral de porcelana e peneiramento em peneiras da série Tyler. Devido à fina granulometria da caulinita e ao fato de ela ser muito friável, gerando partículas ainda mais finas em decorrência da agitação magnética no teste, realizaram-se os ensaios de microflotação em tubo de Hallimond convencional adaptado com prolongamento, para se evitar o arraste de finos.

A Tabela 1 apresenta a descrição dos reagentes utilizados nesse trabalho. Como coletores, utilizaram-se três aminas: Dodecilamina (DDA), Flotigam EDA (EDA) e DuomeenT (DT). Para regulagem do pH, nos testes de microflotação, utilizaram-se soluções diluídas de NaOH e HCl e, nas medidas de potencial zeta, utilizaram-se soluções diluídas de KOH e KNO₃. Utilizou-se KNO₃, como eletrólito indiferente, nas medidas de potencial zeta.

Cada teste de microflotação foi realizado com 2 g de amostra mineral. Para a geração de bolhas, utilizou-se nitrogênio (50 mL/min). O desempenho dos coletores foi avaliado em três concentrações diferentes: 1x10⁻⁴ mol/L, 5x10⁻⁵ mol/L e 1x10⁻⁵ mol/L. Definiu-se o tempo de coleta em cada teste, a partir de um estudo da cinética da flotação da

Tabela 1 - Descrição dos reagentes utilizados nos testes de microflotação e medidas de potencial zeta.

Reagente	Peso Molecular (g/mol)	Fórmula	Fabricante	Pureza
Ácido nítrico	63,01	HNO ₃	Vetec	P.A.
Ácido clorídrico	36,45	HCl	Synth	P.A.
Hidróxido de sódio	76,45	NaOH	Vetec	P.A.
Hidróxido de potássio	56,10	KOH	Synth	P.A.
Nitrato de potássio	101,11	KNO ₃	Nuclear	P.A.
Dodecilamina	185,35	CH ₃ -(CH ₂) ₁₁ -NH ₂	Aldrich	P.A.
Flotigam EDA	215,37	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -O-(CH ₂) ₃ -NH ₂	Clariant	Comercial
Duomeen T	~226,00	(CH ₃)-(CH ₂) _x -NH ₂ , onde x~16	Akzo Nobel	Comercial

caulinita com cada coletor. O tempo ótimo de coleta, indicado pelo estudo cinético, para os testes com DDA, foi de 5 minutos e de 10 minutos, para as outras duas aminas testadas.

Realizaram-se as medidas de potencial zeta em suspensões de caulinita (0,2% de sólidos), à temperatura de, aproximadamente, 20°C, na ausência e presença de variadas concentrações de EDA e DDA, em diversos valores de pH. Para se prepararem as suspensões, utilizaram-se provetas de 250 mL. A concentração de eletrólito indiferente (nitrato de potássio) utilizada foi de 1×10^{-3} mol/L. As suspensões ficaram em repouso por 12 horas antes de se realizarem as medidas, que foram feitas no medidor modelo ZM-D-G, Zeta Meter systems 3.0+, com imagem direta por vídeo, fabricado pela Zeta Meter, Inc, EUA, utilizando a técnica de eletroforese.

3. Resultados e discussão

3.1 Testes de microflotação

Os resultados dos testes de microflotação com DDA estão apresentados na Figura 2. O melhor desempenho do coletor ocorreu em pH próximo a 10. A DDA desempenha excelente ação coletora, na flotação de caulinita, no entanto, para concentrações muito pequenas (1×10^{-5} mol/L), ela se mostra ineficaz.

A Figura 3 apresenta os resultados dos testes de microflotação com a EDA. O reagente, também, apresenta uma eficiente ação coletora, na flotação de caulinita, sendo que seu melhor desempenho é obtido em pH = 10. A flotabilidade do mineral em valores extremos de pH (2 e 12) não é influenciada pela concentração de EDA. Nos outros valores de pH, observa-se uma forte correlação entre a % flotada e a concentração do coletor.

O coletor DT não se mostrou eficiente para flotar caulinita, nas três concentrações inicialmente testadas (1×10^{-4} mol/L, 5×10^{-5} mol/L e 1×10^{-5} mol/L).

Elevou-se a concentração do coletor DT para 1×10^{-3} mol/L e verificou-se uma grande melhora na atividade coletora do reagente. Em valores de pH próximos a 4 e 10, a flotabilidade da caulinita foi superior a 80%. Os resultados dos testes de

microflotação com DT são apresentados na Figura 4. A flotabilidade de 80%, em pH 4, pode ser consequência do fenômeno de agregação das partículas, devido à proximidade do ponto isoelétrico da caulinita (PIE = 4,6).

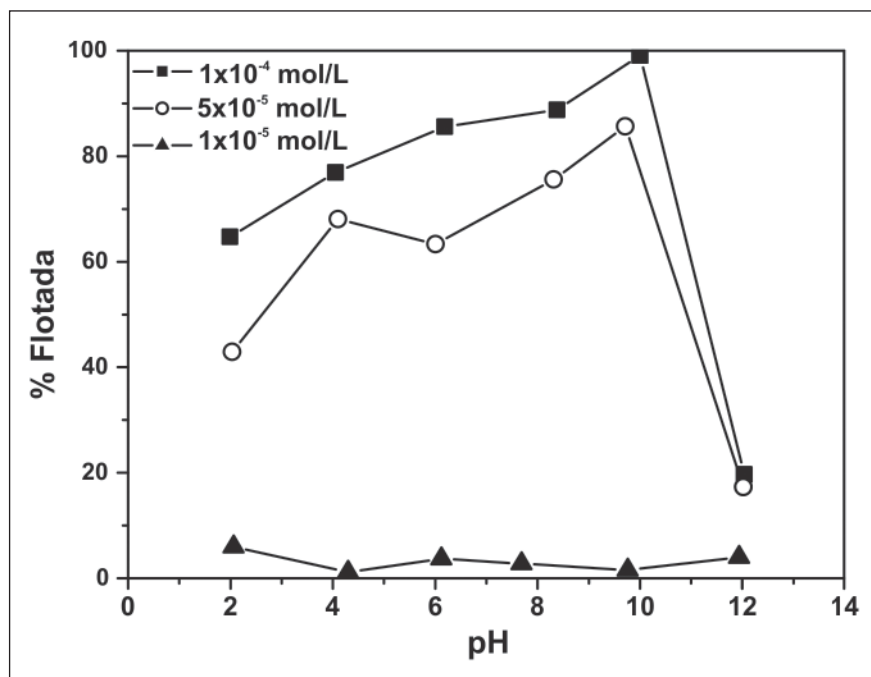


Figura 2 - Flotabilidade da caulinita com DDA em diversos valores de pH e variadas concentrações do coletor.

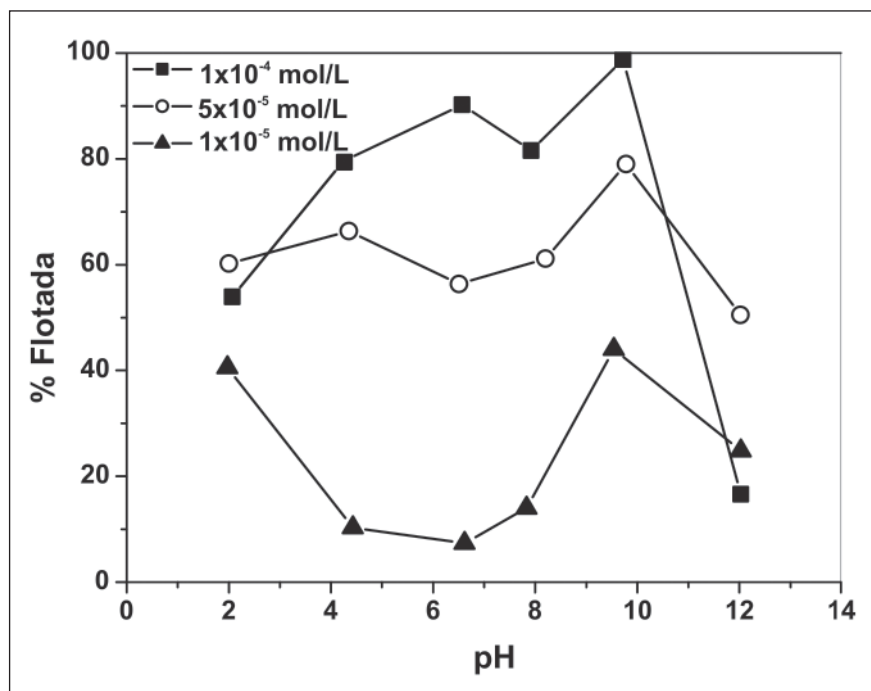


Figura 3 - Flotabilidade da caulinita com EDA em diversos valores de pH e variadas concentrações do coletor.

3.2 Medidas de potencial zeta

Os resultados das medidas de potencial zeta da caulinita em função do pH, na presença e ausência das aminas, estão apresentados na Figura 5. O ponto isoelétrico (PIE) determinado para a caulinita, apenas na presença de KNO_3 (eletrólito indiferente), sem adição de coletor, foi em pH igual a 4,6. As medidas de potencial zeta foram realizadas com as aminas que mostraram maior eficiência na flotação da caulinita: DDA e EDA. A presença do coletor EDA resultou em uma menor elevação do potencial da caulinita, comparando-se com a elevação causada pela presença de DDA. A molécula de 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 superfície da caulinita e o outro ponto, o oxigênio (negativo), fica exposto na cadeia carbônica, justificando, assim, a menor elevação do potencial zeta. De maneira geral, a maior flotabilidade da caulinita com as aminas ocorreu em $\text{pH} = 10$, 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 básico 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, atuando, respectivamente, como coletor e espumante, favorecendo a flotação. A coexistência das espécies catiônica e molecular favorece, também, a atenuação da repulsão eletrostática entre as cabeças polares catiônicas.

4. Conclusões

Entre as três aminas testadas, duas apresentaram melhor desempenho:

DDA e EDA. O ponto isoelétrico (PIE) determinado para a caulinita foi de 4,6. A presença de aminas, no sistema, altera o potencial zeta da caulinita, indicando que houve adsorção do coletor. As aminas possuem átomo de hidrogênio

ligado ao nitrogênio, assim, acredita-se que o mecanismo de adsorção desses coletores, na superfície da caulinita, seja uma soma da adsorção por efeito eletrostático com a adsorção por ligação de hidrogênio.

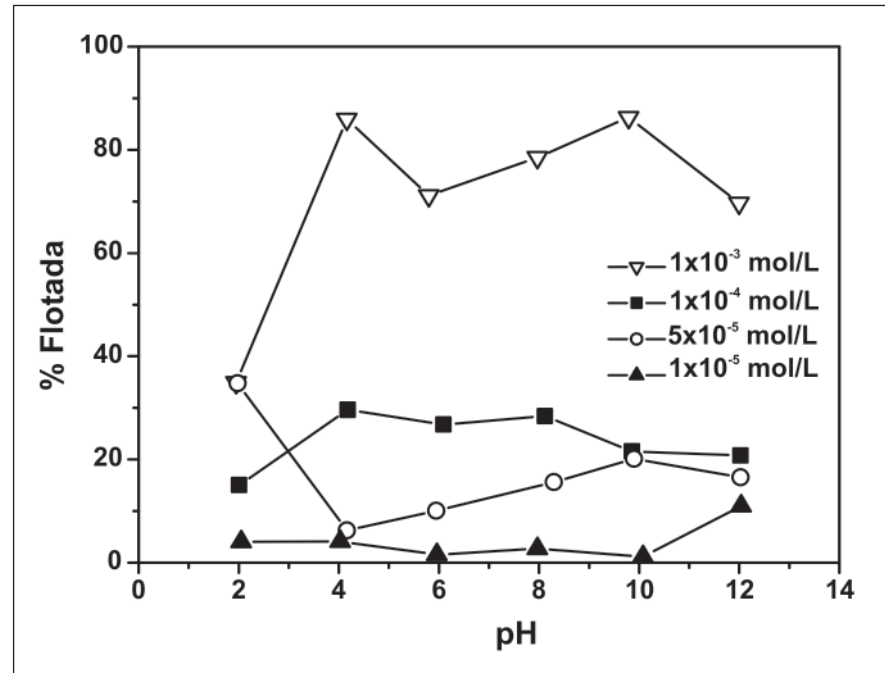


Figura 4 - Flotabilidade da caulinita com DT em diversos valores de pH e variadas concentrações do coletor.

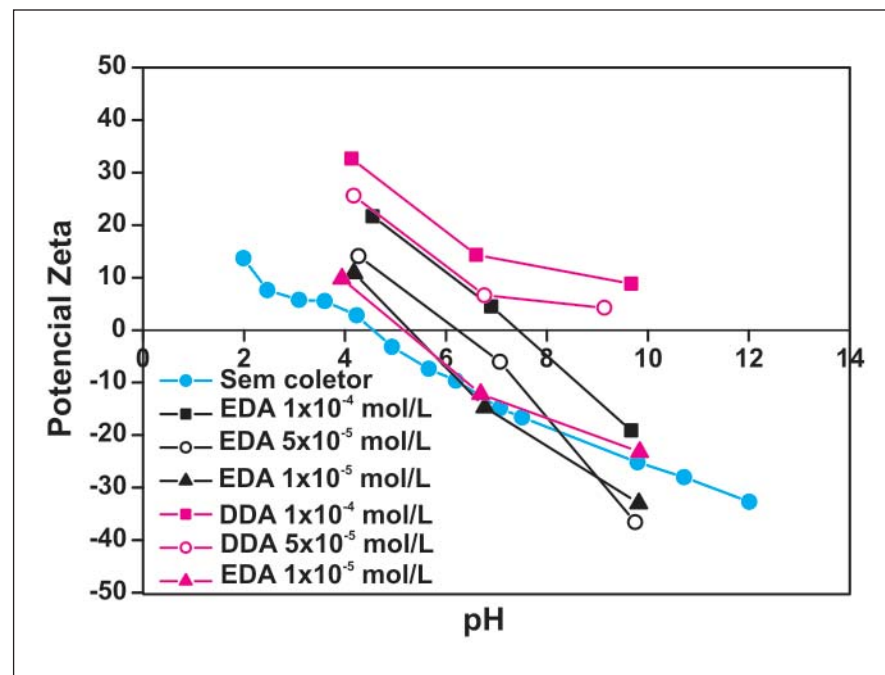


Figura 5 - Potencial zeta da caulinita em função do pH, na presença e ausência dos coletores, em várias concentrações.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, pelo apoio financeiro, e à CADAM, pelo fornecimento das amostras.

6. Referências bibliográficas

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 aluminosilicates. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 24. *Anais...* Beijing, 2008, p.1513-1517.

PERES, A. E. C., ARAUJO, A. C. A Flotação como operação unitária no tratamento de minérios. In: CHAVES, A. P. (Org.) *Teoria e prática do tratamento de minérios: flotação: o estado da arte no Brasil*. São Paulo: Signus Editora, 2006. p.1-30.

RODRIGUES, O. M. S. *Estudos de flotação de caulinita*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2009. 96f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

SILVA, P. R. R., ANDRADE, L. R. M., ARAUJO, 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, 1. Natal, RN, Ed. CETEM-RN, 2006, p. 1-7.

YUEHUA, H., WEI, S., HAIPU, L., XU, Z. Role of macromolecules in kaolinite flotation. *Minerals Engineering*, v.17, p.1017-1022, April, 2005.

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, 24. *Anais...* Beijing, 2008, p. 1580-1586.

Artigo recebido em 31/08/2009 e aprovado em 24/11/2009.

**Cada um tem seu jeito de
SEER - Scielo**

www.rem.com.br
Rem
Revista Escola de Minas

**A primeira revista do setor
Mínero-Metalúrgico
da América do Sul**