

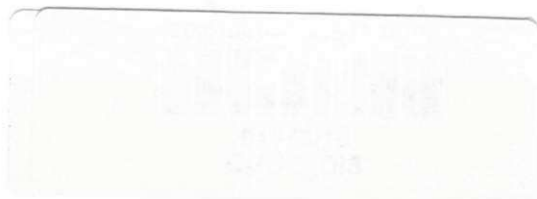
ANDRÉA LOPES SILVA

**ESTUDO DA MICROFLOTAÇÃO DE VERMICULITA EMPREGANDO-SE
COMO COLETORES DIFERENTES TIPOS DE SURFATANTES**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
DEPARTAMENTO DE MINERAÇÃO E GEOLOGIA
MESTRADO EM ENGENHARIA DE MINAS**

CAMPINA GRANDE – PB

JUNHO 2006



ANDRÉA LOPES SILVA

ESTUDO DA MICROFLOTAÇÃO DE VERMICULITA EMPREGANDO-SE COMO
COLETORES DIFERENTES TIPOS DE SURFATANTES

Dissertação submetida à Banca Examinadora do
Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas da
Universidade Federal de Campina Grande, como
requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

Área de Concentração: Tratamento de Minérios.

Orientador: Prof. Dr. Elbert Valdiviezo Viera

Campina Grande

JUNHO 2006



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S381e Silva, Andréa Lopes
Estudo da Microflotação de Vermiculita empregando-se como coletores diferentes tipos de surfatantes / Andréa Lopes Silva. - Campina Grande, 2006.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais.
Orientador: Prof. Dr. Elbert Valdiviezo Viera
Referências.

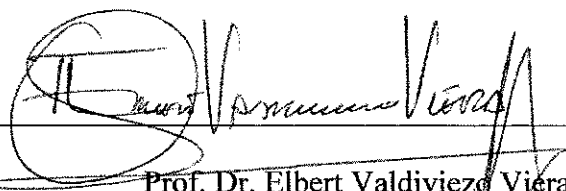
1. Vermiculita. 2. Microflotação. 3. Sais Inorgânicos. I. Título.

CDU 622.01 (043)

ANDRÉA LOPES SILVA

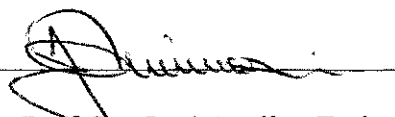
ESTUDO DA MICROFLOTAÇÃO DE VERMICULITA EMPREGANDO-SE COMO
COLETORES DIFERENTES TIPOS DE SURFATANTES

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Elbert Valdiviezo Viera
Orientador

Prof. Dr. Ramdayal Swarnakar



Prof. Dr. José Avelino Freire

Campina Grande – PB, 2006

Aos meus pais, e irmãs por todo o amor, dedicação,
empenho e conselhos que me dispensaram, para que
eu progredisse pessoal, profissional e intelectualmente,
DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus, que me fortalece e que sempre está ao meu lado, em todos os momentos de minha vida.

Aos meus pais Antonio Paulino da Silva e Domícia Lopes Silva, por toda a dedicação a mim e a minha formação, meu reconhecimento maior.

As minhas irmãs Alana Lopes Silva e Daiana Lopes Silva, por todo amor, apoio, incentivo, carinho e dedicação ao longo deste trabalho e de toda minha vida.

Minha imensa e sincera gratidão ao Prof. Elbert Valdiviezo Viera, por sua inestimável ajuda e por sua orientação amiga, compreensiva, dedicada e paciente.

À coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, em nome do Prof. Elbert Valdiviezo Viera.

A todos os Professores e funcionários do Departamento de Mineração e Geologia da UFCG, em especial a Maria de Fátima.

Ao Prof. José Avelino Freire, a Prof (a). Cláudia Raposo e a Lina Patrícia Gomes pelos ensinamentos e ajuda.

Aos meus amigos, sempre presentes, me dando força e amor, agradeço todos os dias á Deus por tê-los posto em minha vida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de Mestrado e pelo apoio financeiro concedido ao longo deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, foi estudada em escala de laboratório, a flotabilidade da vermiculita através da utilização de coletores: aniônico, catiônico e não iônico, assim como também foram avaliados a influência de alguns parâmetros físicos e químicos no processo. O estudo foi efetuado através de microflotação almejando a obtenção de subsídios que propiciem um melhor conhecimento da flotabilidade da vermiculita, visando um potencial aproveitamento industrial, principalmente da fração "Microfina", que atualmente vem sendo descartada junto com a ganga. Os ensaios de microflotação foram realizados em célula de Hallimond, utilizando-se a vermiculita natural (sem tratamento) e diversos ensaios foram efetuados com o mineral pré-tratado com sais inorgânicos. Os resultados foram avaliados em termos de porcentagem em peso do material coletado na espuma. Observou-se que as melhores condições foram obtidas na presença de oleato de sódio usado como coletor na concentração = 5×10^{-4} M; granulometria da vermiculita (-0,3+ 0,1) mm; pH = 8,0; tempo de condicionamento = 6 min; tempo de flotação = 2 min. Por outro lado, ensaios realizados com pré-tratamento das amostras na presença de NaOH 0,3 N, durante 90 min, revelaram uma recuperação em torno de 96,0 %, em relação à flotabilidade da vermiculita natural (não tratada) que foi em torno de 50,0 %.

ABSTRACT

In this work, was studied at laboratory scale, the floatability of the vermiculite through the use of collectors: anionic, cationic and no ionic, as well as evaluated the influence of some physical and chemical parameters in the process. The study was made through microflotation tests aimed the obtaining of subsidies that propitiate a better knowledge of the floatability of the vermiculite, seeking a potential industrial use, mainly of the "Microfine" fraction, has been discarded with the mineral gangue. The microflotation tests were performed in the cell of Hallimond, using the natural vermiculite (no treated) and several tests were made with the mineral treated with inorganic salts. The results were appraised in percentage of the material collected in the troth. It was observed that the best conditions were obtained in the presence of sodium oleate used as collector in the concentration = 5×10^{-4} M; particle size (-0.3+0.1) mm; pH = 8.0; conditioning time = 6 min; flotation time = 4 min. On the other hand, microflotation tests accomplished with pre-treatment of the samples in the presence of NaOH 0.3 N, during 90 min, revealed a recovery of 96,0 %, in comparison to the floatability of the natural vermiculite (no treated) that was around 50,0 %.

SUMÁRIO

	Página
CAPITULO I - INTRODUÇÃO.....	14
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1. Estrutura Cristalina.....	17
2.2. Características Mineralógicas e Químicas.....	21
2.3. Capacidade de Troca Catiônica da vermiculita.....	22
2.4. Reservas produção e comercialização.....	23
2.5. Propriedades e Usos.....	26
2.6. Beneficiamento.....	29
2.7. Coletores de flotação.....	30
2.7.1. Coletores Catiônicos.....	31
2.7.2. Coletores Aniônicos.....	32
2.7.3. Coletores não Iônicos.....	33
2.8. Processo de Flotação de Minerais	34
2.9. Concentração Micelar Crítica.....	36
2.10. Dupla Camada Elétrica.....	36
2.11. Potencial Zeta.....	38
2.12. Adsorção na Interface Sólido / Líquido.....	39
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1. Preparação das Amostras.....	40
3.1.1. Modificação Química.....	41
3.1.2. Deslamagem.....	41

3.1.3. Modificação Química.....	41
3.2. Caracterização Mineralógica e Química.....	42
3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
3.2.2. Fluorescência de Raio X (FRX).....	43
3.3. Reagentes Químicos.....	44
3.4. Ensaio de Microflotação em tubo de Hallimond.....	46
3.5. Ensaio para a determinação do ponto de carga zero.....	48
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4.1. Caracterização da Amostra.....	50
4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50
4.1.2. Fluorescência de Raio X (FRX).....	52
4.1.3. Capacidade de Troca Catiônica.....	53
4.2. Estudo da Variação da Carga Superficial da Vermiculita Natural.....	54
4.3. Ensaio de Microflotação.....	55
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES.....	68
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	70
REFERÊNCIAS.....	71

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 2.1 – Representação esquemática da estrutura cristalina de uma Vermiculita dioctaédrica.....	18
FIGURA 2.2 – Disposição das folhas tetraédricas e octaédricas em arranjo hexagonal e suas projeções sobre os planos respectivos.....	19
FIGURA 2.3 – Parte da estrutura cristalina de uma vermiculita hidratada mostrando a rede hexagonal (em pontilhado) de moléculas de água intercaladas.....	20
FIGURA 2.4 – Esquemas de processos genéricos de beneficiamento a seco (Fluxograma A) e a úmido (Fluxograma B) para obtenção de concentrados de vermiculita.....	30
FIGURA 2.5 – Representação esquemática da hidrofobização de uma superfície mineral pelas moléculas de um coletor.....	31
FIGURA 2.6 – Esquema da estrutura química de uma amina primária	32
FIGURA 2.7 – Estrutura química do oleato de sódio.....	33
FIGURA 2.8 – Esquema da estrutura da dupla camada elétrica de uma superfície mineral em solução aquosa.....	37
FIGURA 3.1 – Esquema da preparação de amostras usadas nos ensaios de microflotação.....	42
FIGURA 3.2 – Esquema de microflotação em tubo de Hallimond modificado.....	46

FIGURA 3.3 – Esquema representativo dos ensaios de microflotações em tubo de Hallimond.....	48
FIGURA 3.4 – Esquemática da metodologia para determinação da variação do Potencial de Hidrogênio da vermiculita.....	49
FIGURA 4.1 – Micrografia mostrando a morfologia da vermiculita usada nos ensaios.....	51
FIGURA 4.2 – Variação do Potencial de hidrogênio da vermiculita.....	54
FIGURA 4.3 – Efeito dos vários tipos de coletores sobre a flotabilidade da vermiculita.....	56
FIGURA 4.4 – Efeito do pré - tratamento químico da vermiculita.....	60
FIGURA 4.5 – Efeito da concentração do oleato de sódio sobre a flotabilidade da vermiculita.....	62
FIGURA 4.6 – Efeito da concentração do NaOH empregado no pré-tratamento da vermiculita.....	63
FIGURA 4.7 – Efeito do tempo de condicionamento na flotabilidade da vermiculita.....	64
FIGURA 4.8 – Efeito da granulometria na flotabilidade da vermiculita.....	66
FIGURA 4.9 – Efeito do tempo de flotação na flotabilidade da vermiculita.....	67

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 2.1 – Dados de reservas dos principais depósitos de vermiculita Localizados no Brasil.....	24
TABELA 2.2 – Classificação por tamanho da vermiculita de acordo com o padrão Brasileiro e internacional.....	25
TABELA 2.3 – Dados do consumo mundial da vermiculita em função do tamanho das placas.....	25
TABELA 2.4 – Consumo de concentrado de vermiculita em função de aplicações e produtos fabricados.....	27
TABELA 3.1 – Coletores utilizados na microflotação da vermiculita.....	44
TABELA 3.2 – Reguladores de pH e sais inorgânicos modificadores de superfície...45	
TABELA 4.1 – Resultados da análise química por FRX, da amostra de vermiculita.....	52
TABELA 4.2 – Faixas de composição química de vermiculitas típicas.....	53
TABELA 4.3 – Capacidade de troca de cátions da vermiculita	53
TABELA 4.4 – Resultados da flotabilidade da vermiculita pré-tratada com CaCl_2 2N em função do tempo de pré-tratamento.....	58
TABELA 4.5 – Resultados da flotabilidade da vermiculita pré-tratada com NaOH 0,5N em função do tempo de pré-tratamento.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

<i>CTC</i>	Capacidade de Troca Catiônica
<i>DNPM</i>	Departamento Nacional de Produção Mineral
<i>FRX</i>	Fluorescência de Raios X
<i>M</i>	Molar
<i>MCT</i>	Ministério da Ciência e Tecnologia
<i>meq</i>	Miliequivalente
<i>MEV</i>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<i>mm</i>	Milímetro
<i>ROM</i>	Run of Mine
<i>T-O-T</i>	Tetraédrica – Octaédrica -Tetraédrica
<i>UBM</i>	União Brasileira de Mineração

CAPÍTULO I

1- INTRODUÇÃO

A vermiculita desponta atualmente como um mineral de grande importância para a indústria nacional e de exportação. A versatilidade de utilização deste mineral tem atraído a atenção das indústrias nos países do primeiro mundo que estão desenvolvendo juntamente com laboratórios especializados novos produtos e opções de aplicativos. O problema que se apresenta para sua obtenção é que na maioria dos casos os finos gerados nas usinas são depositados junto com os rejeitos finais, o que acarreta uma perda significativa de produção. (REIS, 2001).

O processo físico de concentração para a vermiculita atrai pela simplicidade e baixo custo operacional, entretanto limita a recuperação de lamelas acima de 0,5 mm. Existe uma necessidade que está conduzindo a realização de estudos visando o desenvolvimento de novas tecnologias para a recuperação de finos, equipamentos mais sofisticados poderão ser usados embora aumente o custo operacional. (REIS, 2001).

A flotação é um processo de separação de minerais que poderia ser uma boa alternativa para a recuperação da vermiculita em granulometrias abaixo de 0,5 mm. Esse processo, é amplamente utilizado em escala industrial, devido a sua enorme versatilidade e eficiência, principalmente, na recuperação de partículas finas dos minerais, onde os processos físicos são em grande parte ou totalmente ineficientes (FUERSTENAU, 1988).

O problema de recuperação de frações finas e ultrafinas tem sido analisado exaustivamente e diversos autores têm demonstrado as dificuldades encontradas no processamento destas partículas, decorrentes de suas características inerentes, ou seja:

pequena massa, ($< 0,5$ mm), superfície específica elevada e alta energia superficial. As alternativas para o aumento de recuperação de finos e ultra- finos são diversas e apresentam um grau diferenciado de eficiência. As existentes, como por exemplo, o uso de ciclones, são baseadas em novos conceitos de diminuição da geração, em planta, de finos e ultrafinos, da otimização da “captura” de partículas por bolhas e do aumento do tamanho das partículas problema. (COLLINS E READ, 1971; TRAHAR, 1981; SIVAMOHAN, 1990)

No Brasil, alguns estudos já foram realizados visando o aproveitamento de vermiculita, a partir de rejeitos de flotação, gerados do processamento da apatita de Tapira - MG. Com essa finalidade, foram realizados ensaios em escala de laboratório, usando-se como coletores as aminas e os ácidos graxos. Contudo, em ambos os casos os resultados não foram satisfatórios. Com os ácidos graxos houve falta de seletividade para separação dos minerais de ganga e espécies como: carbonatos, fosfatos, quartzo e diopsídio. Com as aminas, os resultados foram mais promissores; no entanto, foi necessário ajustar o pH em valores inferiores ao PCZ (ponto de carga zero) da vermiculita, que é muito baixo, em torno de $\text{pH} = 2$, o que acarretaria problemas com os minerais carbonatados e sérios problemas de corrosão aos equipamentos. (SANJOMBI *ET AL.*, 2001),

Este trabalho objetivou, o estudo da microflotação da vermiculita, para obtermos importantes subsídios que propiciem o aproveitamento de suas frações mais finas, que geralmente são descartadas como rejeito nas indústrias, bem como investigar a influência de algumas variáveis químicas e físicas de maior relevância, que influenciam neste processo. As variáveis estudadas foram: tipo de coletor, pré-tratamento superficial com sais orgânicos, concentração do coletor, pH, tempo de condicionamento, tempo de flotação e diâmetro de partícula.

CAPÍTULO II

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A vermiculita foi descoberta em 1824, em Worcester, Massachussets, Estados Unidos e a primeira exploração comercial foi iniciada, no Colorado, em 1915 (GRIM, segundo SOUZA & NAVAJAS, (1981).

A origem do nome vermiculita é proveniente do latim Vermicularis, que significa, forma de um verme. O nome deve-se ao fato de que sob aquecimento, a altas temperaturas, o mineral se expande macroscopicamente, assumindo um aspecto alongado e curvado, semelhante a um verme.(SOUZA SANTOS & NAVARAS, 1981).

No Brasil, segundo PARENTE & OLIVEIRA (1986) e CASTRO (1996), a primeira jazida de vermiculita foi localizada no município de Tatuí em São Paulo, cuja lavra se iniciou em 1954, mas somente em 1971, com a entrada em operação das minas de São Luiz de Montes Belos - MG, pertencentes a Minebra, é que a exploração de vermiculita se tornou uma atividade de importância econômica.

A UBM (União Brasileira de Mineração), localizada a 5 Km da cidade de Santa Luzia – PB, é o maior produtor nacional e maior exportador com aproximadamente 14.500 t ano, dessas; 1000t atendem ao mercado interno e 600t destinadas ao mercado Europeu, o restante é destinado á outros mercados. A Eucatex é a segunda maior produtora do país sendo seguida pela Brasil Minérios de Goiás (REIS, 2002).

2.1 - Estrutura cristalina

A estrutura cristalina da vermiculita, muito semelhante a da Clorita e a da montmorilonita, é constituída de uma célula unitária do tipo 2:1 (T- O - T), composta por duas folhas tetraédricas, com tetraedros de SiO₄, ordenados em forma hexagonal e uma folha octaédrica entre elas (Figura 2.1), onde as folhas octaédricas são formadas de átomos de alumínio, oxigênio e hidrogênio, compondo Al(OH)₃, onde o Al³⁺ pode ser substituído por Mg²⁺, Fe²⁺ ou por outros elementos. (Fig. 2.2). Entre as camadas (T-O-T) existem duas ou mais folhas de moléculas de água arranjadas em um formato ou estrutura hexagonal onde os cátions trocáveis encontram-se localizados, principalmente Mg²⁺, Ca²⁺ e Na⁺ (SANTOS e NAVAJAS, 1981 e MACHADO, 2000).

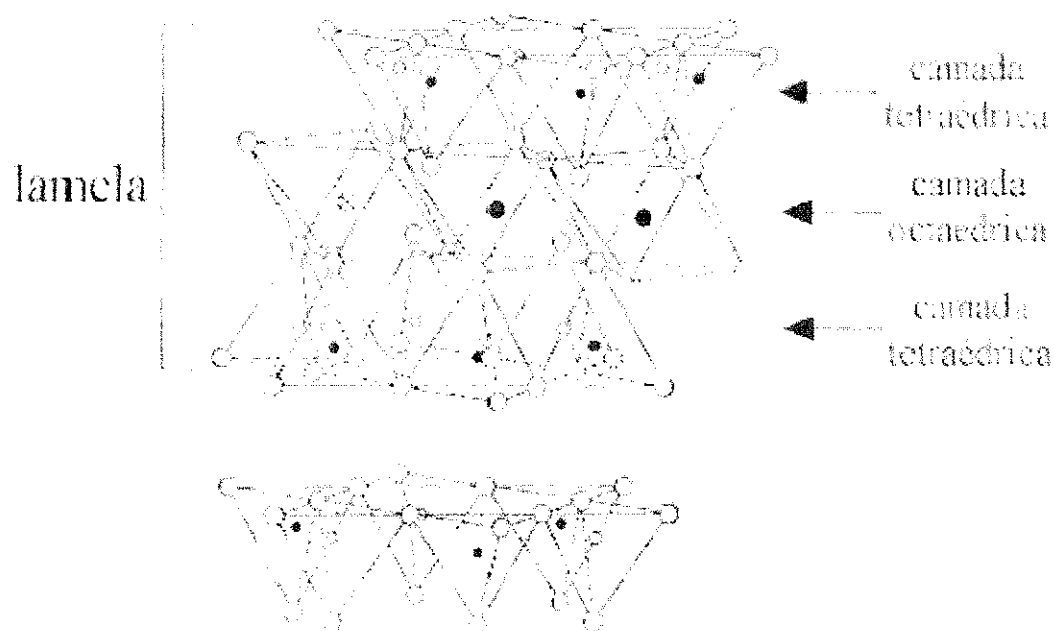


Figura 2.1 - Representação esquemática da estrutura cristalina de uma vermiculita dioctaédrica (ARANHA ET AL., 2002).

Segundo Machado (2000), o magnésio é um dos principais cátions da camada octaédrica, mas pode ser trocado isomorficamente por outros cátions divalentes. A substituição isomórfica do ferro trivalente e alumínio, fornecem um excesso de carga positiva que pode variar de célula para célula unitária. A carga global da camada octaédrica é neutralizada pela carga negativa oriunda da substituição isomórfica dos cátions que compõem a folha tetraédrica, ou seja: (Si por Al e, ou Si por Fe). Sempre que a carga negativa correspondente á camada tetraédrica é maior que a carga positiva da camada octaédrica, as camadas 2:1 do mineral, adquire uma carga resultante negativa. A neutralidade elétrica (Ponto de carga zero) é obtida pela entrada de cátions mono (K, Na) e/ ou divalentes (Mg, Ca, etc) entre as camadas (DIXON & WEED 1977) (MACHADO, 2000). Estes cátions são os denominados cátions trocáveis da vermiculita, ou determinadores de potenciais. Segundo Maia 1995, devido ás substituições isomórficas, o mineral apresenta um desequilíbrio de cargas na sua estrutura cristalina, que lhe permite possuir uma certa capacidade de troca de cátions. Esses cátions são ligados á estrutura cristalina por forças eletrostáticas, geralmente em torno das arestas das partículas e nos planos basais. A troca catiônica é rápida e reversível e não acarreta modificações á estrutura cristalina.

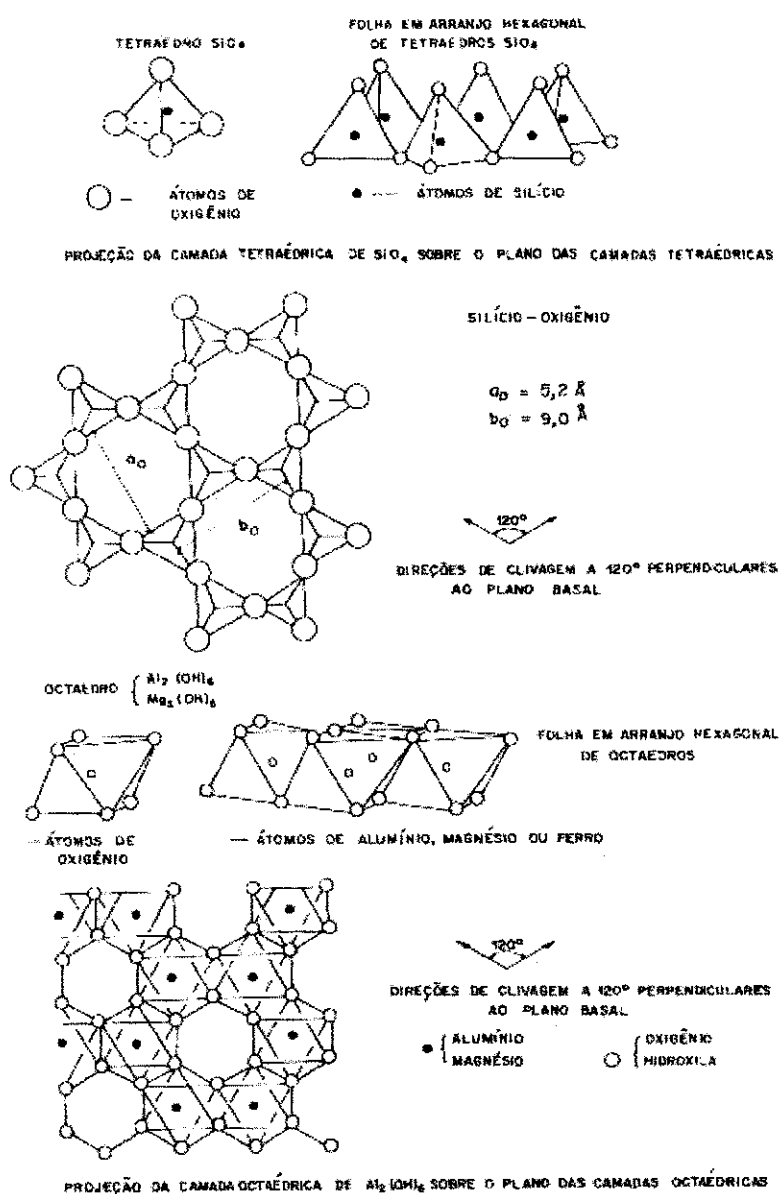


Figura. 2.2- Disposição das folhas tetraédricas e octaédricas em arranjo hexagonal e suas projeções sobre os plano respectivos (SOUZA SANTOS, 1975).

Os íons magnésio são hidratados; isto é, são circundados por moléculas de água, e o desequilíbrio de cargas é balanceado por esses íons, que ocorrem entre duas folhas de

tetraedros (GRIM, 1962). De acordo com Assunção, (1985), essas folhas alojam os cátions trocáveis da vermiculita, principalmente o Mg^{+2} , mas também o Ca^{2+} e o Na^+ . Esses cátions localizam-se no plano médio entre as folhas de água. O hidrogênio da camada de hidratação liga-se ao oxigênio da base do tetraedro da folha tetraédrica, através de pontes de hidrogênio. Os tetraedros, encontram-se com os seus ápices orientados na direção da folha octaédrica.

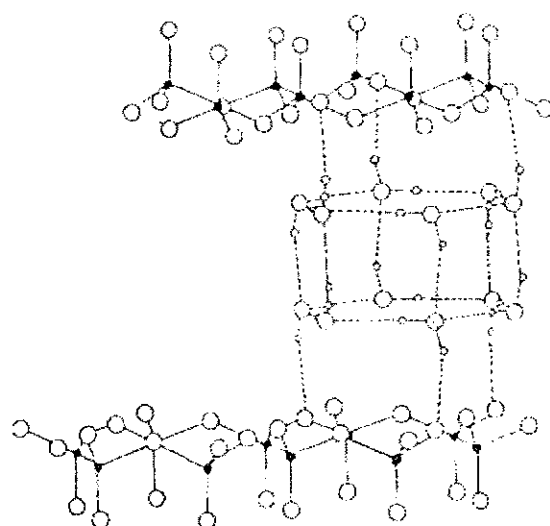


FIGURA 2.3 – Parte da estrutura cristalina de uma vermiculita hidratada mostrando a rede hexagonal (em pontilhado) de moléculas de água intercaladas. O cátion trocável está no centro da rede hexagonal de água. Acima e abaixo da rede hexagonal estão as folhas tetraédricas SiO_4 das duas camadas 2:1 da vermiculita. Esse espaço compreendido entre as folhas tetraédricas compreende o espaço interlamelar ou intercamada (MAIA, 1995).

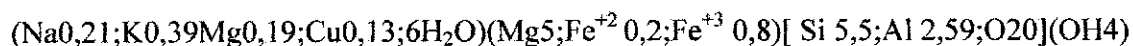
As lamelas que constituem a vermiculita apresentam espessura em torno de $9,3 \text{ \AA}$. Para se atingir a espessura de um milímetro são necessárias mais de um milhão dessas placas. As lamínulas individuais são constituídas por duas placas ligadas a uma placa central de íons divalentes positivos, predominantemente de magnésio, dispostas segundo a configuração octaédrica. As ligações dos íons presentes no espaço entre as lamínulas são

relativamente fracas, o que permite que tais íons sejam removidos e substituídos estequiometricamente, sem alteração da estrutura das lamínulas, o que explica a capacidade troca de íons, principal característica da vermiculita.

2.2 –Características Mineralógicas e Químicas

A vermiculita é um mineral semelhante às micas (filossilicatos), constituída de silício, alumínio, magnésio, ferro e água, em proporções variáveis. Este mineral apresenta clivagem basal paralela. O espaço entre as lamínulas, denominado de espaço interlamelar, é variável, e é em grande parte, controlado pela natureza e pelo tipo das moléculas mantidas na região de separação das lamínulas.

A fórmula química da célula unitária de uma vermiculita típica dada por (Hindman, 1994), para um valor médio construído a partir de 65 análises, é a seguinte:



Os componentes do primeiro parêntese, representam a capa de cátions trocáveis, os componentes do segundo parêntese são os cátions folha octaédrica e os componentes entre colchetes compreendem a folha tetraédrica.

As vermiculitas podem ser classificadas como di ou trioctaédricas. Nas dioctaédricas, duas das três posições da folha octaédrica estão preenchidas e nas do tipo trioctaédrica as três posições estão preenchidas por átomos (Figura 2.1). As

macrovermiculitas são invariavelmente trioctaédricas. As microvermiculitas possuem dimensões microscópicas próprias dos argilominerais, apresentam uma maior variação na sua composição química e podem ser tri ou dioctaédricas (SOUZA SANTOS, 1975, e GUARINO, 1999).

2.3 - Capacidade de Troca Catiônica (CTC) da Vermiculita

Segundo Machado (2000) e Valdiviezo (2004), a capacidade de troca iônica, é a capacidade que o mineral tem de trocar íons e é expressa em meq do elemento por 100 g de sólido. A reação de troca é estequiométrica, a capacidade de troca iônica, se deve a presença de cargas elétricas que podem ser negativas ou positivas, as quais são responsáveis pela troca catiônica ou aniônica.

A CTC permite ao mineral a intercalação de cátions, os quais se encontram associados às camadas ou folhas de água de hidratação e que, devido a sua natureza, podem alterar algumas propriedades do mineral sem, no entanto, modificar a sua estrutura cristalina (MAIA, 1995).

De todos os minerais ou argilominerais conhecidos, a vermiculita apresenta a maior capacidade de troca catiônica. Dos cátions trocáveis, 80% encontram-se localizados nos planos basais e 20% nos limites laterais (arestas) das partículas. No caso específico da vermiculita e também da montmorilonita, essa troca ocorre principalmente com os íons localizados no espaço interlamelar (entre as camadas T-O-T). A reação química é muito rápida, quando ocorre nas arestas, e mais lenta na região da intercamada (SHINZATO *et al.*, 1999).

Segundo Grim (1968), Rosenburg (1969), Souza Santos e Navajas (1981), Souza Santos (1992), Hindman (1994), Guarino (1999), Machado (2000), O valor da CTC das vermiculitas naturais encontra-se na faixa de 50 a 210 meq por 100 g do mineral seco.

Os cátions podem ser classificados, do cátion que possui maior facilidade de troca catiônica para o que possui menor facilidade de troca, na seguinte seqüência: Li, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ e H₂O (SANTOS, 1989). De acordo com esta classificação, o Na⁺, um cátion monovalente, teria maior facilidade de substituir a outros íons, em comparação a cátions divalentes como Sr²⁺ e Ba²⁺. (VALDIVIEZO, 2004)

2.4 - Reservas, Produção e Comercialização

Cerca de 42% do total das reservas mundiais conhecidas de vermiculita encontram-se na jazida de Palabora na África do Sul. Os Estados Unidos ocupa o segundo lugar com 33% das reservas. O Brasil está em terceiro lugar com cerca de 25 Mt de reservas e recursos, em sua maioria provenientes de Catalão, Goiás (REIS, 2002).

As quatro empresas responsáveis pela produção brasileira são: Eucatex Mineração do Nordeste S.A localizada no estado do Piauí, a UBM, localizada no estado da Paraíba, a Mármore Mineração e Minertec Mineração, ambas situadas no estado de Goiás, produzem o restante de vermiculita no país.

Na Tabela 2.1 apresentam-se dados de reservas dos principais depósitos de vermiculita localizados no Brasil.

Tabela 2.1 – Dados de recursos e reservas Brasileiras de vermiculita, segundo Reis (2002).

Nome do Depósito	Localização	Origem do depósito	Reservas de Vermiculita 10 ⁶ (t)
Catalão I	Ouvidor (GO)	Carbonatito	10 (20%)
Queimada Nova	Queimada Nova (PI)	Máfico e ultramáfico	1,95 (20%)
Santa Luzia	Sancrelândia (GO)	Máfico e ultramáfico	>7 (30%)
Sancrelândia (GO)	Montes Belos (GO)	Máfico e ultramáfico	1,5 (30%)
Montes Belos	Montes Belos (GO)	Máfico e ultramáfico	2 (30%)
Brumado	Brumado (BA)	Máfico e ultramáfico	2 (25%)

Quanto a produção, a maior empresa mundial produtora de vermiculita é a Mining (Subsidiária do Grupo Rio Tinto) que fornece 210.000t/ano. A China produziu em 2001 cerca de 50.000t/ano e o Brasil aparece como o quarto produtor mundial com 15% da produção (REIS, 2002).

O consumo Mundial de vermiculita atingiu em 2001, cerca de 550.000t/ano, sendo os Estados Unidos o maior consumidor com cerca de 220.000 t/ano (REIS, 2002).

De uma forma geral, o tamanho da placa ou lamela de vermiculita estabelece o preço do produto, quanto maior a lamela, maior o preço. Entretanto, devido ao fato dos tamanhos “premium” serem grandes e raros, existe uma tendência á utilização de produtos

mais finos, (1- 2 mm); inclusive a fração micron fina (< 0.3 mm). Como pode ser vista na tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Classificação por tamanho, em termos comerciais, da vermiculita, de acordo com o padrão internacional, americano e brasileiro (REIS, 2002).

Padrão Internacional	Tamanho em mm	Padrão Americano	Tamanho em mm	Padrão Brasileiro	Tamanho em mm
Grossa	- 8 + 2.8	1	-7.0 + 3.327		
Média	-4 + 1.4	2	-3.5 + 1.75	Médio	2 - 4
Fina	-2.0+ 0.71	3	-2.0 + 0.6	Fino	1- 2
Superfina	-1.0 + 0.355	4	-0.85 + 0.212	Superfino	0,5 - 1,0
Micrometro	-0.71 + 0.25	5	-0.3	Mícron	< 0.3

Tabela 2.3 - Dados sobre o consumo mundial da vermiculita em função do tamanho das placas (REIS, 2002).

TAMANHO *	AMÉRICA DO NORTE (t)	EUROPA/ ESCANDINÁVIA (t)	RESTO DO MUNDO (t)
1	10.000	5.500	10.000
2	35.000	35.000	32.000
3	45.000	45.000	40.000
4	90.000	90.000	40.000
5	60.000	60.000	8.000
TOTAL	240.000	140.000	130.000

2.5 - Propriedades e Usos

A vermiculita na sua forma esfoliada tem como principais propriedades: baixa densidade, baixa condutividade térmica e acústica, caráter quimicamente inerte, elevada capacidade de absorção de líquidos, somente pode ser atacada pelo ácido fluorídrico a quente, pode absorver até cinco vezes o seu peso em água, é lubrificante e tem as características necessárias aos materiais filtrantes (PARENTE & OLIVEIRA, 1986). Essas propriedades tornam a vermiculita expandida um produto de larga aplicação nos seguintes setores:

- a) Na construção civil: isolante termo-acústico para lajes e paredes, agregado leve para concreto, proteção impermeabilizante em lajes de cobertura, miolo de divisórias de portas “corta-fogo”, câmaras a prova de som, câmaras a prova de fogo, forro decorativo e acústico, e proteção de estruturas metálicas contra fogo.
- b) Na indústria: tijolos e argamassas isolantes, isolante térmico e anticorrosivo, isolante termo-acústico para construção naval, embalagens à prova de choques e fogo, elemento filtrante e de isolamento de câmaras frias.
- c) Na agricultura: condicionador de solos. A capacidade de troca catiônica propicia a disponibilização de amônia, potássio, cálcio para as plantas; veículos para nutrientes já que promove a aeração do solo enquanto retém umidade, estimulando assim a absorção de nutrientes, na composição com inseticidas e herbicidas; fungicidas e fumigantes.

Outros usos: como camada absorvente de esterco e fezes de animais e aves, absorvendo cheiro e facilitando a limpeza, como carga para alimentação de gado bovino, como agente de tratamento de águas poluídas, como absorvente de derrames de petróleo no mar, como elemento de proteção em embalagens de produtos frágeis, e como agente anti escorificante na produção de metais fundidos. Segundo (Castelli, 1994), a forma expandida também é usada para prevenir perdas do fluido de perfuração de poços de petróleo, em formações permeáveis (MINEBRA - VERMICULITA, 2002).

A aplicação da vermiculita na Europa e América do Norte por tamanho de suas partículas pode ser vista na tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Consumo de concentrado de vermiculita em porcentagem em função das aplicações e/ou produtos fabricados a partir dela (REIS, 2002).

Aplicações	Tamanho	Europa	América do Norte
Pranchas/Portas e Tijolos Antifogo	Micro- fina (5) a fina (3)	36%	7%
Isolantes e lajes de concreto	Todos Tamanhos , Pref. mais finas	22%	45%
Horticultura/Agricultura	Todos Tamanhos Pref. mais finas	20%	40%
Painéis/Divisórias	Micro fina (5) fina(3)	16%	4%
Outros	Tendência a finas	6%	4%

Apesar da diferença de consumo da vermiculita entre a Europa e a América do Norte, depois do ataque terrorista ao World Trade Center de Nova Iorque - EUA, o consumo de aplicativos anti - fogo cresceu muito na América do Norte, e também Europa.

O Brasil ainda não dispõe de Estatísticas de consumo de vermiculita em função das aplicações em produtos gerados a partir dela.

A vermiculita natural possui as seguintes aplicações impulsionadas por suas propriedades físicas, químicas e mineralógicas: (LIN, 1998); (LUZ e LINS, 2005).

- a) Insumo em materiais cerâmicos - Utilizam-se os componentes magnésio, alumina, sílica e ferro da vermiculita, uma vez que é uma matéria-prima de composição uniforme e baixo teor de impurezas;
- b) Fabricação de explosivos - Utilizada devido às propriedades da água estrutural da vermiculita natural;
- c) Carga em indústrias de tintas - Utilizada como carga na confecção de agregados, plásticos, concretos e tintas de alta plasticidade;
- d) Confecção de pedras artificiais - Utilizam-se alguns componentes químicos da vermiculita na confecção de pedras semi - preciosas para a indústria joalheira e de ornamentos;
- e) Materiais á prova de fogo – A vermiculita é utilizada como uma massa selante, para poros e tubulações, que devido a presença do calor, se expande, vedando também, a saída de fumaça e o excesso de calor .

O panorama futuro do consumo de vermiculita é bastante promissor, visto que, vem aumentando as pesquisas sobre novas aplicações para esse mineral, tanto para o material esfoliado como para o produto natural, gerando, desta forma, novas áreas e segmentos de aplicação aliados a novos interesses comerciais (VALDIVIEZO ET AL., 2002).

2.6 – Beneficiamento

As técnicas de beneficiamento de vermiculita estão baseadas no aproveitamento de uma ou mais propriedades do mineral, tais como: densidade, resistência à cominuição entre outros, podendo algumas destas propriedades, serem aplicadas em processos, de concentração á seco e /ou a úmido. (LUZ ET AL, 2001).

No Brasil, se destaca a utilização do processo a seco para concentração da vermiculita. O minério lavrado é exposto ao sol para secagem até uma umidade de aproximadamente 4%, ideal para a alimentação do processo, que é baseado em etapas de moagem, em moinhos de martelos, e peneiramento, para a obtenção de concentrados com diferentes frações granulométricas. A fração fina, abaixo de 0,5 mm é descartada do circuito. No caso em que a concentração de vermiculita no minério bruto seja baixo, ou haja a presença de contaminantes, utiliza-se o processo a úmido, onde a concentração é feita por flotação, após o peneiramento e deslamagem do minério. (LUZ ET AL, 2001).

Os processos á húmido e a seco podem ser observados na figura 2.4

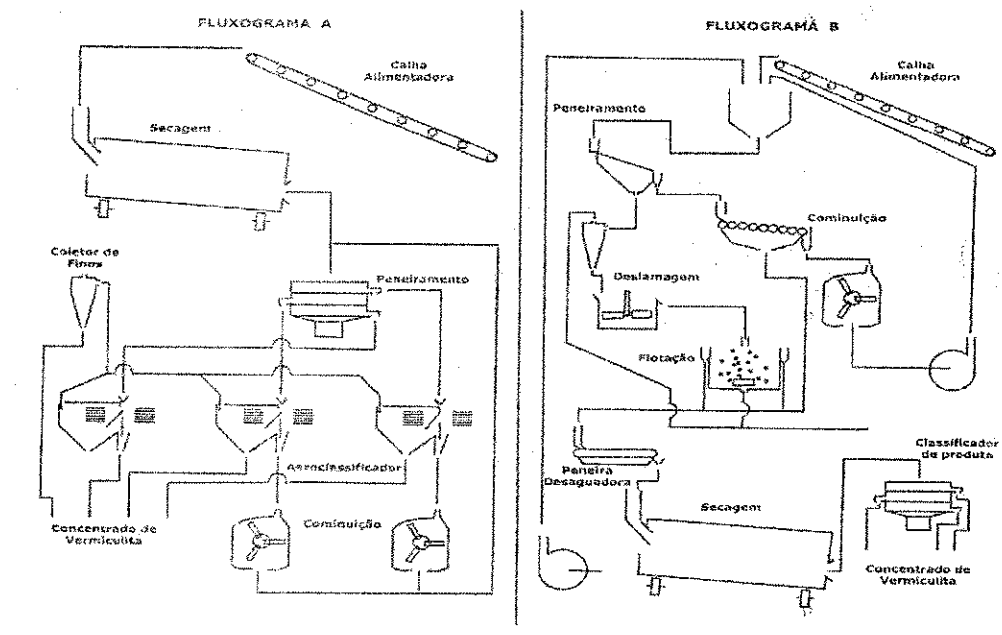


Figura 2.4 - Esquemas de processos genéricos de beneficiamento a seco (Fluxograma A) e a úmido (Fluxograma B) para obtenção de concentrados de vermiculita (HINDMAN, 1994) (LUZ, 2005).

O sucesso da flotação depende principalmente da hidrofobização superficial dos minerais empregando-se reagentes químicos, alguns aspectos relacionados aos tipos de coletores geralmente utilizados em flotação serão revisados a seguir:

2.7 – Coletores de flotação

Os coletores são os reagentes mais importantes pela função que desempenham no processo de flotação. Essas substâncias devem ser preferencialmente adsorvidas na superfície dos minerais a serem flotados. A maior parte dos coletores são de natureza heteropolar, isto é, cada molécula é constituída de uma parte polar, que é adsorvida no mineral, e de uma parte apolar que permanece voltada para a fase solução. O resultado dessa adsorção é a obtenção de uma superfície mineral parcial ou totalmente hidrofóbica

Figura 2.5. Normalmente, o grupo polar é iônico e, em decorrência desta polaridade, os coletores podem ser classificados em catiônicos, aniônicos e anfotéricos.(VALDIVIEZO, 1995).

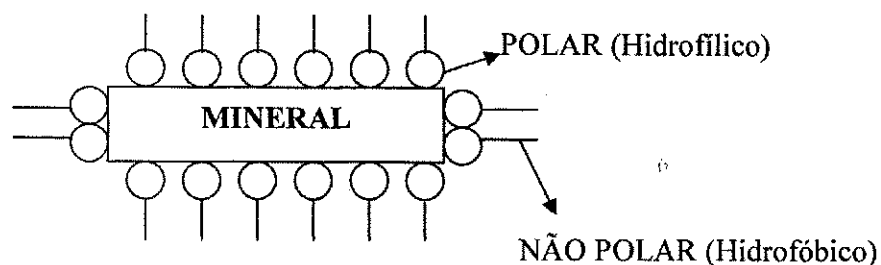


Figura 2.5 Esquema da hidrofobização de uma superfície mineral pelas moléculas de um coletor.

2.7.1- Coletores catiônicos:

Os coletores catiônicos mais empregados na indústria mineral são as aminas e seus acetatos. As aminas reagem eletricamente por um mecanismo de primeira espécie e, em consequência, são adsorvidos e dissorvidos fácil e rapidamente. Em decorrência disso, são menos seletivos que os coletores aniônicos e mais afetados por modificadores de coleta. Entre as principais propriedades pode ser citado que aumentando o comprimento da cadeia carbônica, aumentam as propriedades coletoras e diminui a solubilidade. Os minerais facilmente flotáveis usam aminas com comprimento de cadeia de 8 a 15 carbonos e minerais difíceis de flotar, precisam de aminas de até 22 carbonos (LUZ, 2002). Na figura 2.6, observa-se a estrutura química de uma amina onde R representa a cadeia carbônica e N o átomo de nitrogênio.

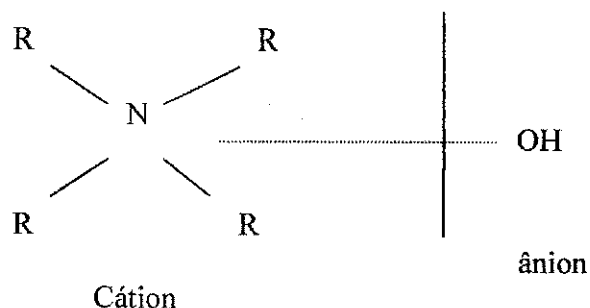


Figura 2.6 - Esquema representando a estrutura química de uma amina primária

2.7.2 - Coletores Aniônicos:

Estes reagentes são os mais usados na flotação de minerais e podem ser classificados, de acordo com a estrutura do grupo polar. Os coletores oxidrílicos, tem grupos orgânicos e ânions sulfo - ácidos em seus grupos polares e como todo coletor aniônico, os cátions não possuem uma participação importante na reação entre o reagente e o mineral. Os carboxylatos que são conhecidos como ácidos graxos ou gordurosos, apresentam-se naturalmente em óleos vegetais e gordura animal de onde são extraídos por destilação e cristalização. Os sais de ácido oléico, como o oleato de sódio e ácidos linoléicos, e suas misturas, são comumente usados na indústria mineral e neles a cadeia hidrocarbônica é de longo comprimento. (WILLS, 1992)

Segundo Silva (2003), o ácido oléico e seu sabão mais comum, oleato de sódio, figura 2.7, é provavelmente a substância pura mais largamente usada como coletor de oxí - minerais, em aplicações do processo de beneficiamento por flotação. Pertencente a família dos ácidos graxos dos surfatantes hidrolizáveis que sofrem várias interações associativas em soluções aquosas para formarem compostos ionomoleculares, dependendo das

condições de solução tais como pH. A interação desses coletores com a superfície mineral e outras espécies dissolvidas em solução exercem um papel importante na determinação de processos interfaciais tais como: adsorção e flotação.

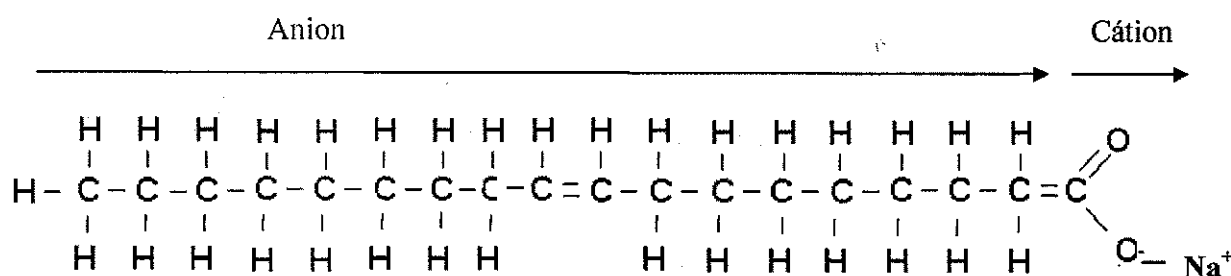


Figura 2.7 Estrutura do oleato de sódio .

O radical hidrocarbonato não reage com a água e constitui a não polar parte da molécula.

2.7.3- Coletores não iônicos

São coletores líquidos, hidrocarbonetos não polares que não se dissociam em água, restituem a hidrofobicidade do substrato pela formação de um filme sobre a superfície mineral, exemplos de surfatantes não iônicos, utilizados comercialmente são o Brij 58 e triton X-100, o primeiro é constituído de éter cetílico com vinte grupos de óxido de etileno ($C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{20}-OH$), o segundo é o nome comercial do álcool octílico associado a um grupo fenol com aproximadamente 10 grupos etoxililados (VALDIVIEZO, 1995).

2.8 – Processo de Flotação de Minerais

A flotação é um método largamente empregado na separação de misturas de minerais e muito usado na indústria de beneficiamento. A técnica utiliza as diferenças nas propriedades superficiais de partículas diferentes de minerais, para as separar. As partículas a serem flotadas são previamente tornadas hidrofóbicas pela adição criteriosa de produtos químicos apropriados. A seguir, bolhas de ar são passadas através da mistura e então as partículas que se pretende coletar se aderem as bolhas de ar e o agregado bolha - partícula desloca-se para a superfície, onde se acumula sob a forma de espuma (WWW.WIKIPEDIA.ORG.BR/WIKI/FLOTAÇÃO, 05/05/2006)

Outra importante característica da flotação é a de separar partículas em faixas granulométricas, na qual, os métodos densitários, em geral, possuem limitações quanto a eficiência. Os minerais devem ser inevitavelmente reduzidos a determinadas faixas, possivelmente, atendendo a imposições de liberação do mineral valioso. (LIRA, 1979) (SILVA, 2003).

Segundo (Assis, 1996) os filossilicatos exibem uma ampla variação de suas propriedades superficiais e portanto, uma grande diversificação de comportamentos na flotação. A estrutura cristalina é o principal fator a afetar as propriedades de flotação dos filossilicatos. Em geral, tanto as faces quanto às arestas destes tipos de minerais influenciam o comportamento na flotação. É possível que esses minerais possam conter superfície hidrofóbica e hidrofílica, dependendo se é na face ou aresta, e a proporção

relativa entre as duas, refletirá em diferenças nas medidas do potencial zeta, ângulo de contato e respostas á flotação.

No caso da moscovita ou da vermiculita, onde há alguma substituição isomórfica de Al^{3+} por Si^{4+} no tetraedro de SiO_4 , as camadas $SiO/Al(OH)/SiO$ estão ligadas por cátions alcalino - terrosos para formar as camadas tetraedro - octaedro - tetraedro. A clivagem nas faces ocorre através das ligações iônicas e esses minerais não são, portanto, naturalmente flotáveis.

No caso de flotação de micas, como a biotita e etc, vários estudos foram realizados com opiniões controvertidas por parte de vários autores. Segundo Mañser (1973), citado por Assis (1996), estudos das propriedades de flotação das seguintes micas: biotita, margarita, moscovita e lepidolita com coletor catiônico, mostraram que todas as micas tinham 2 pontos máximos nas curvas de flotabilidade. Um deles, sob condições fortemente ácidas (pH entre 1,5 e 3,0) e outro, em condições alcalinas (pH entre 10,0 e 11,0). A presença de Fe^{3+} e Al^{3+} , sob condições alcalinas, deprime a moscovita, em condições ácidas, na presença de íons Al^{3+} , a biotita flota menos que a moscovita.

A flotação da biotita é dependente do seu grau de intemperização, utilizando coletor catiônico a biotita mais intemperizada flotou com um máximo em pH 10 e, a outra, com um máximo pH 7,0 (KOIBASH E KUKOSUEVA, 1969)(ASSIS, 1996)

A flotação aniônica de muitos silicatos é fortemente influenciada pela presença de cátions multivalentes. A ativação inesperada de silicatos por cátions metálicos pode afetar seriamente a seletividade na flotação.

2.9- Concentração Micelar Crítica

A concentração micelar crítica (c.m.c), corresponde a um determinado valor de concentração a partir do qual substâncias surfatantes formam micelas, isto é, as moléculas orientam-se e formam agregados ou estruturas em solução aquosa. As micelas são formadas como resultado das forças de Van der Waals, que atuam sobre as partes não-polares das moléculas, de natureza hidrofóbica, e pela incompatibilidade que existe entre estas e as moléculas de água. (ADAMSON, 1967) (VALDIVIEZO, 1995).

Em solução aquosa, o valor da cm.c de um determinado surfatante depende, essencialmente, da sua natureza química, tamanho da cadeia carbônica, número de ligações duplas na cadeia, o número e a natureza dos grupos iônicos presentes (MACHADO, 2000).

2.10- Dupla camada elétrica (DCE)

Quando partículas minerais são colocadas em um meio aquoso, a carga desenvolvida na sua superfície afeta a distribuição dos íons situados nas suas proximidades na região interfacial, induzindo ao aumento da concentração de contra-íons na superfície. Por causa da aproximação dos contra-íons à superfície, ao redor de cada partícula existirá uma atmosfera iônica ou dupla camada elétrica, uma superfície carregada rodeada por contra-íons. (FREIRE, 1991) (SILVA, 2002).

Segundo Freire (1991) na atmosfera iônica que envolve cada partícula são definidas duas zonas. A primeira, delimitada por um plano imaginário que passa pelo centro dos íons que se encontram relativamente mais próximos à superfície (Plano interno de Helmholtz).

A segunda, mais afastada, onde a distribuição de íons é governada pelo balanço das forças eletrostáticas e pelo movimento térmico aleatório (Plano da camada difusa).

Uma representação esquemática da dupla camada elétrica, constituída pela superfície mineral carregada, os contra-íons adsorvidos e os co-íons distribuídos no líquido polar é mostrada na Figura 2.9, segundo o modelo de Stern (FREIRE, 1991).

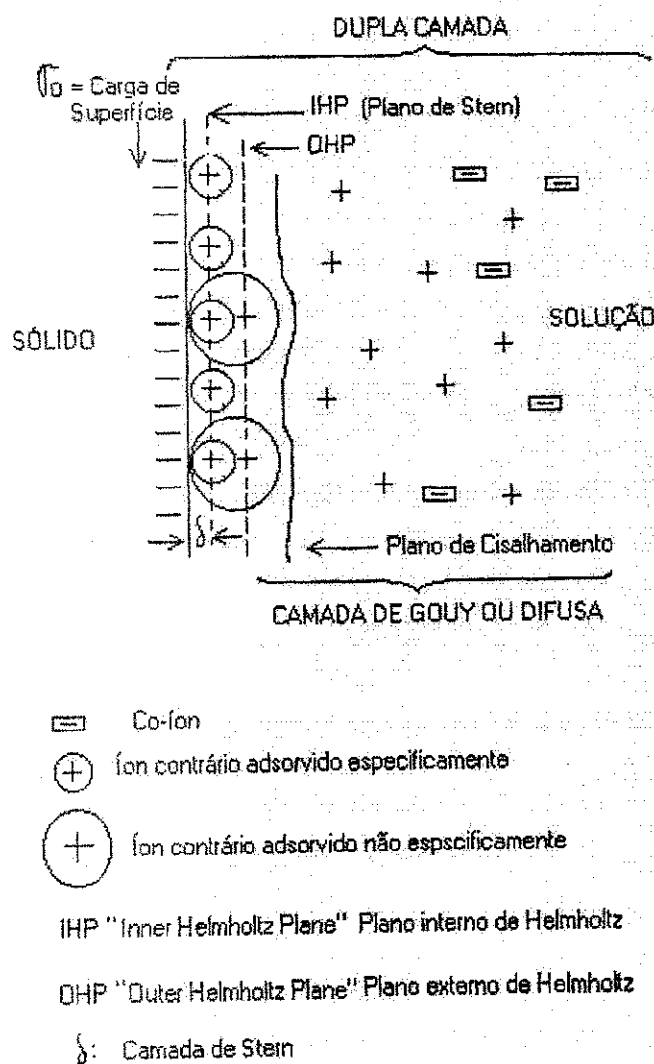


Figura 2.9 Esquema da estrutura da dupla camada elétrica de uma superfície mineral em solução aquosa (FREIRE, 1991).

Na dupla camada elétrica ilustrada na figura 2.9, distingue-se as seguintes partes: a superfície carregada, a camada de Stern, a camada de Gouy ou difusa e a fase líquida. A camada de Stern é constituída pelos íons adsorvidos especificamente, em contato ou mais próximos á superfície e a camada de Gouy ou difusa é constituída pelos íons afastados da superfície, em relação aos da camada de Stern, mas ainda relacionados á superfície por atração eletrostática (FREIRE, 1991).

2.11 - Potencial Zeta

O plano de cisalhamento é um plano imaginário que separa a partícula mineral com sua atmosfera iônica do meio líquido que a rodeia, o potencial medido no plano de cisalhamento entre a partícula e a solução, quando os dois estão em movimento relativo, na presença de um campo elétrico, é chamado potencial Zeta (HUNTER, 1981) (LUZ, 2002).

Esse potencial pode ser determinado experimentalmente e como ele reflete a carga efetiva nas partículas, ele se correlaciona com a repulsão eletrostática entre elas e com a estabilidade da suspensão (SILVA, 2003).

A determinação do potencial zeta das partículas minerais propicia uma melhor compreensão, em muitos dos aspectos fundamentais, dos mecanismos de adsorção de surfatantes na superfície desses minerais (LUZ, 2002).

2.12 - Adsorção na Interface Sólido / Líquido

a) Interação Eletrostática: Ocorre quando o íon do composto orgânico se adsorve através de atração eletrostática, ou seja, o grupo funcional do íon surfatante e a superfície mineral apresentam cargas contrárias. Um exemplo desta interação, é a adsorção de surfatantes catiônicos ($R-NH_3^+$) sobre superfícies minerais carregadas negativamente em meio aquoso.

b) Interação Química: Ocorre quando íons de substâncias orgânicas e sólidos em meio aquoso possuem grupos com capacidade de interação específica, formando compostos salinos ou complexos como os precipitados insolúveis. Um caso deste tipo é a adsorção do oleato de sódio (NaOL), sobre a fluorita (CaF_2) e sobre a hematita (Fe_2O_3) resultando na formação de oleato de cálcio e oleato de ferro, respectivamente.

c) Interação ou ligações por pontes de hidrogênio: Ocorre quando o grupo hidrogênio da substância orgânica é ligado a um elemento eletronegativo tal como F, N, S, O da superfície mineral.

d) Interação por ligações de Van Der Waals: Este mecanismo ocorre quando os íons surfatantes são adsorvidos por superfícies minerais que tiveram inicialmente suas superfícies modificadas por outras substâncias surfatantes. Neste mecanismo as forças de vander Waals que atuam entre as cadeias carbônicas (apolares) são as responsáveis pela atração.

CAPÍTULO III

3- MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras Minerais

As amostras de vermiculita utilizadas para a pesquisa foram fornecidas pela União Brasileira de Mineração UBM, localizada em Santa Luzia – PB, Brasil.

3.1- Preparação de Amostras

O material foi cominuído em moinho vibratório, com carcaça de porcelana, empregando-se como meio moedor, bolas de calcedônia, e o material foi classificado granulometricamente em peneiras da série Tyler, com diferentes aberturas, a seco, com a finalidade de separar as diversas frações utilizadas nos ensaios laboratoriais. Em seguida o material era submetido á modificação química com sais. Foi efetuada deslamagem e secagem do material em uma estufa á 100 °C, e as amostra para os ensaios foram pesadas e acondicionadas em frações de 1,0 grama cada. As etapas de deslamagem e modificação química serão descritas a seguir.

UFCG/BIBLIOTECA/BC

3.1.1- Deslamagem

A vermiculita natural foi submetida a deslamagem, com o objetivo da retirada das partículas mais finas. Esta etapa consistiu em colocar em um béquer de 500mL, 20 g de vermiculita e 200 mL de água bi-destilada. A polpa foi agitada durante 5 min, o material foi colocado em repouso para decantação. Em seguida, procedeu-se á separação da suspensão líquida da fração sedimentada ou deslamada através de decantação. O material deslamado, foi secado em estufa a 80 °C e pesado.

3.1.2 – Modificação Química

Em muitos dos ensaios a vermiculita era modificada previamente com a base NaOH (0,5 N), e o sal, NaNO₃ (2N), para se avaliar o efeito destes, sobre a flotabilidade do mineral. Também foram realizadas modificações com o HCl (0,5N) e CaCl₂ (2N).

Para a modificação química foi utilizada a seguinte metodologia. Em um béquer de 250ml, a amostra mineral in natura, (-0,3 + 0,1) mm, era colocada junto com água bi-destilada e o respectivo modificador. A solução era mantida sob agitação, utilizando-se um agitador magnético, em variados tempos de agitação determinados por nós. Após a filtragem, o material foi lavado com água bi-destilada, para a retirada do excesso de sais e/ou ácido na amostra que a qual foi novamente filtrada e secada em estufa a 80°C, durante 24 h.

Na figura 3.1 - apresenta-se o esquema adotado para preparação das amostras usadas nos ensaios de microflotação.

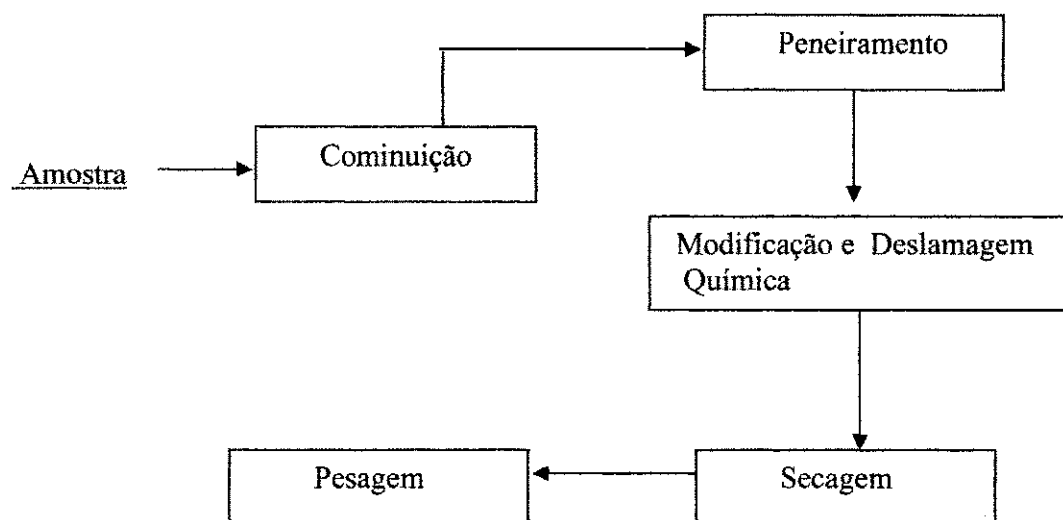


Figura.3.1 – Esquema adotado para preparação das amostras

3.2 Caracterização Mineralógica e Química

Para caracterizar mineralógica e quimicamente as amostras, foram escolhidas as técnicas instrumentais de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e fluorescência de raios X (FRX). A escolha dessas técnicas deve-se ao fato de que o conjunto dos resultados dessas análises, dariam algumas informações sobre a composição química e mineralógica das amostras, além de serem técnicas usuais e de fácil interpretação. As amostras utilizadas para caracterização química e mineralógica foram de vermiculita em placas, obtidas através de catação manual de uma fração granulométrica selecionada, que foi $(-8+4)$ mm. Esta fração foi obtida da análise granulométrica a úmido do minério *Run of Mine (ROM)* britado a -5 mm.

3.2.1- Capacidade de Troca Catiônica

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Análises de Água e Solo da Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte S/A (EMPARN), situada em Natal-RN. A capacidade de troca de cátions foi determinada em amostras de vermiculita concentrada Superfina cominuídas a $-0,15\text{mm}$ (essa granulometria foi exigência do método empregado). As análises foram realizadas com base no método de análise de solos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), no qual os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis foram determinados por volumetria, enquanto que o Al^{3+} , K^{+} e Na^{+} trocáveis foram determinados através de fotometria de chama.

3.2.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização consistiu na identificação das espécies minerais da amostra, originada da seleção manual de placas de vermiculita, utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura modelo Leica S440 acoplado com analisador de imagens e energia dispersiva de RaiosX (EDS) e detectores de elétrons secundários e retroespalhados, com feixe eletrônico de 20 kV e *WD* de 25 mm, sendo *WD* a distância de trabalho. As placas foram acondicionadas em recipientes de PVC de 2,5 cm de diâmetro e cobertas com resina epóxi. Em seguida, as lâminas foram polidas com pasta de diamante e alumina e metalizadas com ouro. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineralógica do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCT), no Rio de Janeiro -RJ, e os resultados estão dispostos no capítulo IV deste trabalho.

3.2.3- Fluorescência de Raios X (FRX)

A fluorescência de raio X (FRX), como técnica de análises quantitativa, foi usada para determinar a composição química elementar dos minerais empregados nos ensaios de adsorção. O material foi cominuído, em moinho de porcelana, a uma granulometria menor a $-0,074$ mm. Os resultados foram expressos como óxido do elemento químico. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineralógica do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCT), no Rio de Janeiro –RJ, os resultados estão dispostos no capítulo IV deste trabalho.

3.3 - Reagentes Químicos

Os reagentes químicos utilizados nos ensaios de microflotação e potencial zeta foram:

- a) Coletores para hidrofobização;
- b) Sais inorgânicos para modificação química;
- c) Ácidos e bases como reguladores do pH.

Os coletores utilizados nesta pesquisa encontram-se na Tabela 3.1

Tabela 3.1 - Tipos de coletores utilizados na flotação da vermiculita.

Nome do reagente	Fórmula Química	Natureza
Cloreto de Dodecilamina	$C_{12}H_{25}-NH_3Cl$	Coletor Catiônico
Éter estearílico (Brij-76)	$C_{18}H_{37}-(OC_2H_4)_{10}-OH$	Não Iônico
Octilfenol (Triton X-100)	$C_8H_{17}-(C_6H_6)-(OC_2H_4)_{10}-OH$	Não Iônico
Oleato de sódio	$C_{17}H_{33}-CO_2Na$	Coletor Aniônico

Os vários reagentes utilizados para o ajuste de pH e modificações químicas da vermiculita encontram-se apresentados na tabela 3.2

Tabela 3.2 - Tipos de reguladores de pH e sais inorgânicos modificadores de superfície utilizados na flotação da vermiculita.

Nome do reagente	Fórmula Química	Função
Ácido clorídrico	HCl	Regulador de pH
Hidróxido de sódio	NaOH	Regulador de pH
Nitrato de sódio	$NaNO_3$	Sal inorgânico/ modificador químico
Cloreto de cálcio	$CaCl_2$	Sal inorgânico/ modificador químico

O ajuste do pH de cada solução, para a varredura da faixa de pH entre 2 e 12, foi realizada utilizando-se um pH metro digital e as soluções reguladoras foram: o hidróxido de sódio, nas concentrações (1M; 10^{-1} M; 10^{-2} M e 10^{-3} M) e o ácido clorídrico, nas concentrações (1M; 10^{-1} M; 10^{-2} M; 10^{-3} M). Como eletrólito inerte, para aumentar a força iônica nos ensaios de potencial zeta, foi utilizado o nitrato de sódio, (NaNO_3) nas concentrações: 10^{-2} N e 10^{-1} N. As soluções foram preparadas com água bidestilada e todos os reagentes usados foram de grau analítico.

3.4 - Ensaios de Microflotação em tubo de Hallimond

As principais vantagens do tubo de Hallimond sobre outras técnicas são: Fácil operação, alto nível de repetibilidade e reprodutibilidade, baixíssimo nível de dependência do operador, rapidez dos testes, excelente controle das variáveis do teste e resultados de flotabilidade mostram boa correlação com testes de bancada e mesmo com resultados de plantas industriais (COELHO, 1968).

O sistema utilizado para os ensaios de microflotação consistiu de um tubo de Hallimond modificado, um agitador magnético mecânico, uma bomba de vácuo e um rotâmetro para medir o fluxo de ar, Figura 3.2

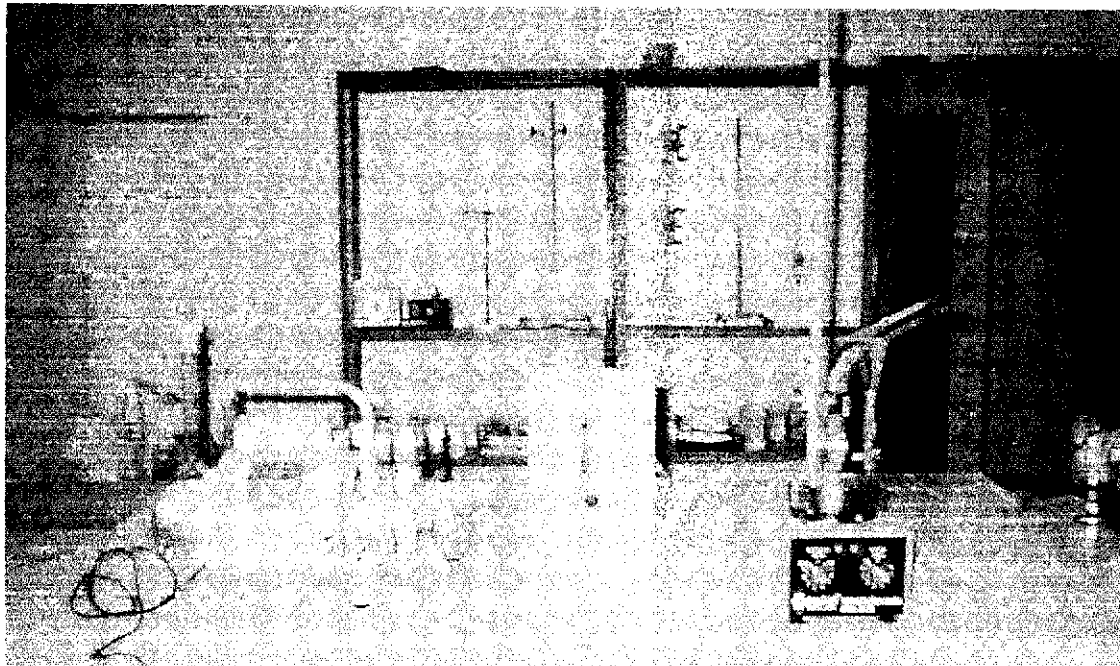


Figura 3.2- Esquema de microflotação em tubo de Hallimond Modificado.

A amostra mineral era pesada (1 grama), e nesta foi adicionada água bi – destilada em um volume de 100mL. O coletor era adicionado com auxílio de pipetas e o pH era ajustado com solução de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio.

A solução (mineral/água/coletor) foi colocada no do tubo de Hallimond, e o condicionamento foi realizado durante 3 minutos . Em seguida a parte superior do tubo foi acoplada, complementado-se o volume com o restante da solução do Becker. O condicionamento foi completado em mais 3 minutos e em seguida o fluxo de ar foi liberado para o tubo, mantendo-se uma vazão constante de $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, iniciando-se a cronometragem do tempo de flotação, que foi padronizado em 6 minutos. A flotação das partículas minerais ocorre no contato com as bolhas de ar que são geradas através de uma

placa porosa acoplada há parte inferior do tubo de Hallimond. O flotado é coletado na parte superior do tubo e o não flotado, na parte inferior. Tanto o flotado, como o não flotado, foram transferidos para béquer de 250 mL. Em seguida o material passa por filtração, secagem em estufa e pesagem.

Na figura 3.3 apresenta-se um esquema dos ensaios de microflotação realizados no tubo de Hallimond

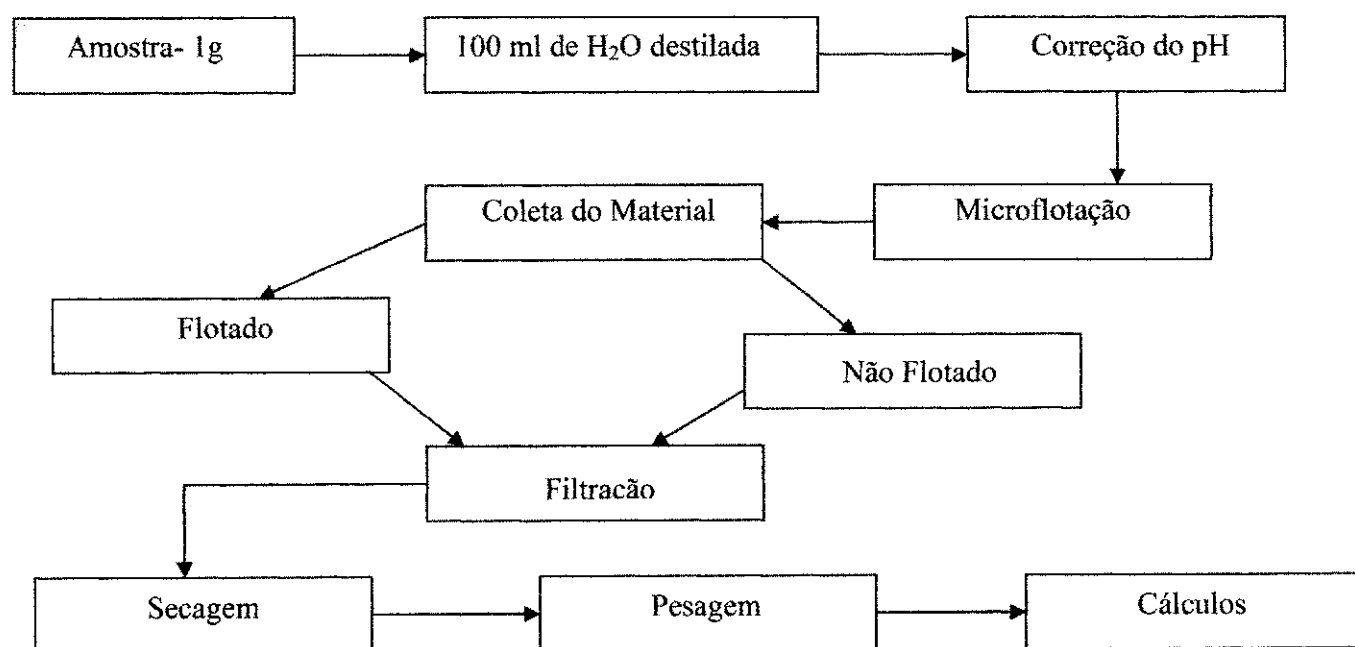


Figura 3.3 - Diagrama esquemático representativo das microflotações feitas em tubo de Hallimond modificado.

3.4 - Ensaio para a determinação do ponto de carga zero (PCZ)

Para a determinação do ponto de carga zero da vermiculita, foi utilizado o método de Muller e Roberts, a metodologia utilizada será descrita a seguir:

Na figura 3.4- Apresenta-se um esquema da metodologia experimental adotada para a determinação da variação do potencial de hidrogênio das partículas de vermiculita.

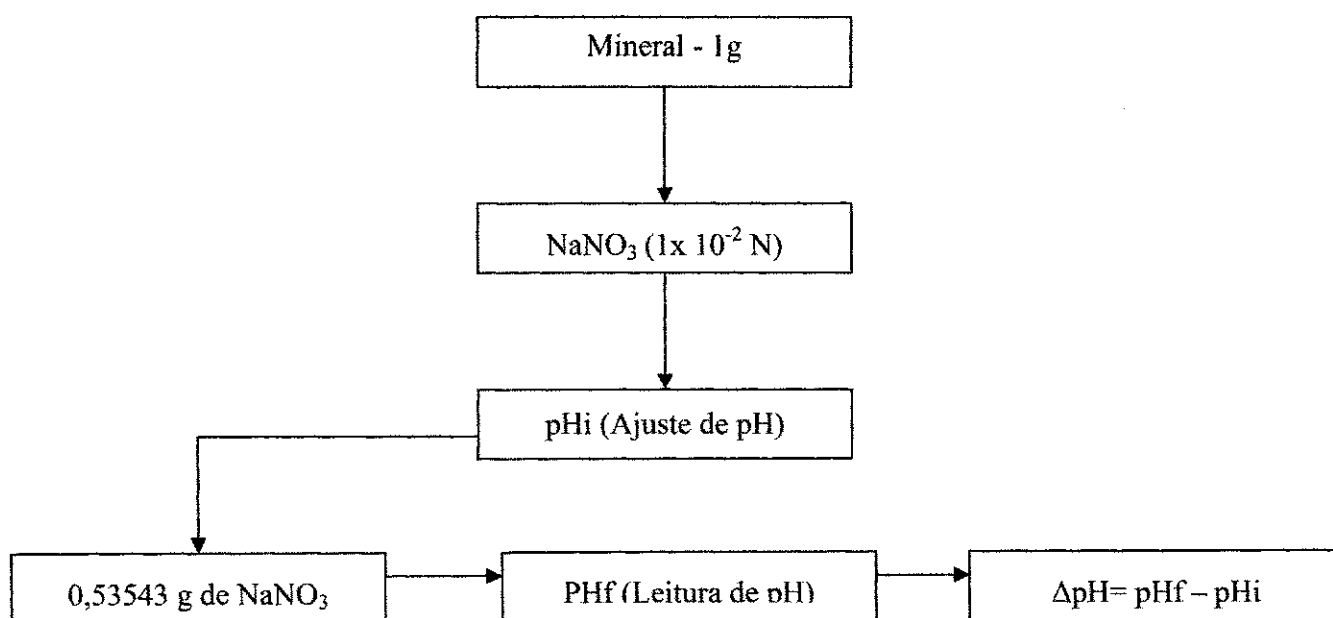


Figura 3.4 - Esquematização da metodologia experimental adotada para determinação do Potencial da variação do potencial de hidrogênio, das partículas de vermiculita.

ANEXO

Preparação dos reagentes coletores

A preparação da solução de oleato de sódio foi realizada a partir da saponificação do ácido oléico (Hoechst) com hidróxido de sódio. A metodologia consistiu em colocar inicialmente, em contato um volume de ácido oléico, de 3,157 mL com 0,4 g de hidróxido de sódio. O ácido oléico após o aquecimento é colocado em água e foi adicionado o hidróxido. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e devidamente aferido com água bidestilada. A solução obtida apresenta uma concentração de oleato de sódio de 10^{-2} M. A preparação do cloreto de dodecilamina foi realizada com a pesagem de 0,08354 g de dodecilamina $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{-NH}_2$, que reagem com 0,5 ml pipetados da solução de HCl (1M), e colocados em um balão de 1000ml.

Método de Mullar e Roberts

Em um Becker de 250 mL, adicionou-se 1g do mineral juntamente com 70 mL da solução eletrolítica de NaNO_3 na concentração de 10^{-2} N. O pH desejado foi ajustado com NaOH ou HCl, e foi feita a leitura do pH inicial, valor denotado por pH_i . Acrescentou-se 0,53543 g de NaNO_3 , com a finalidade de aumentar a concentração na solução de 10^{-2} N para 10^{-1} N. Após 10 s de repouso, efetuou-se a leitura, denominando-se a este valor pH_f . A diferença entre os valores $\text{pH}_f - \text{pH}_i$, denominou-se de ΔpH . As curvas foram plotadas com base nestes resultados para determinação do PCZ. O PCZ é indicado pelo valor de pH em que não há cargas livres na solução, ou seja, haverá eletroneutralidade do sistema.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da Amostra

Os resultados de caracterização mineralógica e química, das amostras estudadas são apresentados a seguir. Esses estudos permitiram a obtenção de detalhes e informações relevantes sobre a morfologia, composição química e mineralógica da vermiculita.

4.1.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura

O estudo de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizado com a amostra de vermiculita natural, permitiu verificar que as placas do mineral, apresentavam-se, com diferenciados estados de intemperização e algumas com menor grau de alteração e superfícies mais limpas. Enquanto que a maior parte delas, encontravam-se bastante alteradas, apresentando estruturas semelhantes a agregados (Figura 4.1). Essa denominação de agregados foi dada, devido á textura das placas, que apresentam marcados estados de alteração mineralógica.

Segundo De la Calle e Suquet, citados por Machado (2000), o processo e alteração ocorre na seguinte seqüência de transformação : mica (biotita ou flogopita) → vermiculita → esmectita. No caso da vermiculita de Santa Luzia, haveria simultaneamente as fases vermiculita pura, vermiculita associada com biotita, biotita pura e vermiculita

transformando-se para esmectita. As lamelas ou placas de vermiculita foram observadas em tamanhos de dimensões variadas, provavelmente devido à natureza friável do material.

Na Figura 4.1, observam-se detalhes da morfologia das placas, do lado direito da micrografia, placa assinalada com o número 1, apresenta superfície mais limpa e menos alterada em relação à placa assinalada com o número 2.

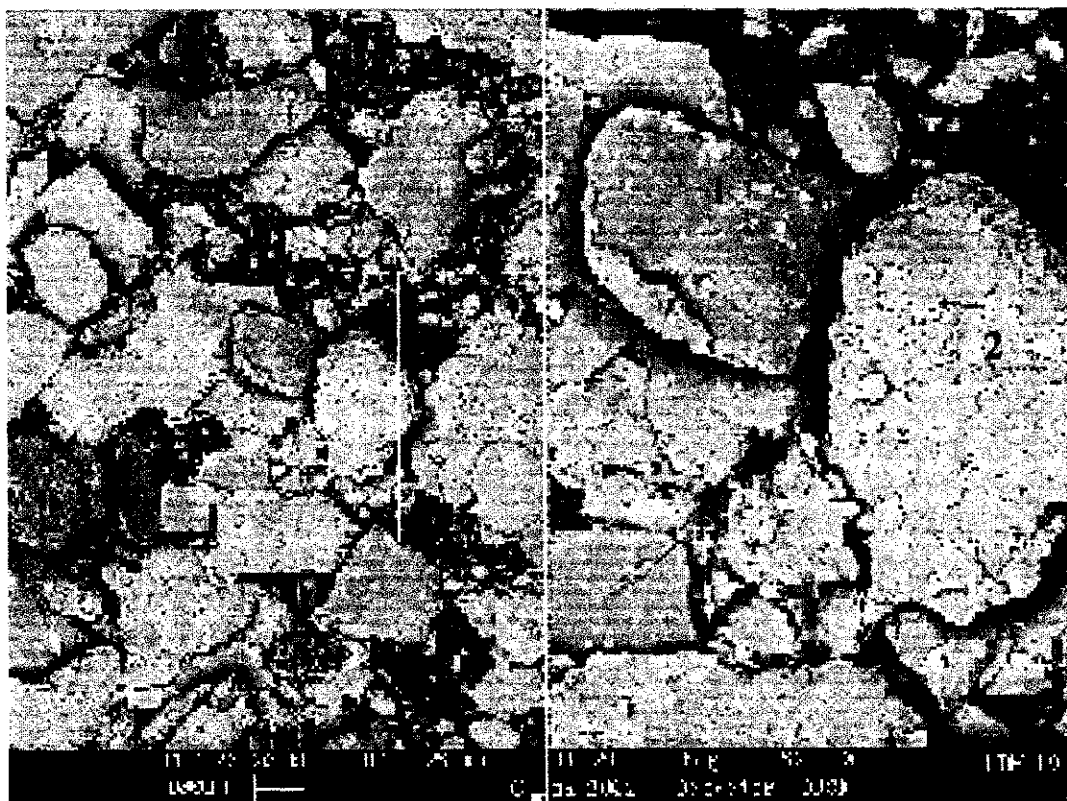


Figura 4.1- Micrografia mostrando detalhes morfológicos das lamelas de vermiculita usada nos ensaios. 1: Placa de vermiculita com pouco estado de intemperização ; 2: Placa de vermiculita fortemente intemperizada.

O estudo morfológico da amostra foi realizado com detetor de elétrons secundários e o MEV usado foi o modelo Leica S440. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineralógica do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM / MCT), no Rio de Janeiro - RJ.

4.1.2- Fluorescência de Raios X

Os resultados de FRX obtidos com a amostra de vermiculita natural exibidos na tabela 4.1 mostraram a seguinte composição química:

Tabela 4.1 – Resultados da análise química por FRX, da amostra de vermiculita de Santa Luzia – PB.

SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	MgO %	CaO %	K ₂ O %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	P.F. %	MnO %	P ₂ O ₅ %	Na ₂ O %	Total %
39,43	10,95	25,73	0,51	0,39	9,89	0,77	12,09	0,09	0,03	n.d.	99,88

n.d. = não detectado

Esses teores encontram-se dentro do intervalo de composição química estabelecidos para vermiculitas comerciais, (Tabela 4.2), de acordo com as normas citadas pela *The Vermiculite Association* (2002). As vermiculitas, em geral, apresentam uma grande variação na composição química, mesmo dentro de uma jazida ou ocorrência. Essa variação deve-se, entre outros fatores, as diferenças na mineralização da vermiculita, alteração da mica biotita, e o seu grau de intemperização (ASSUNÇÃO, 1985 E HINDMAN, 1994).

Tabela 4.2 – Faixas de composição química de vermiculitas típicas segundo *The Vermiculite Association* (2002).

SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	MgO %	CaO %	K ₂ O %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	H ₂ O %	Outros %
38-46	10-16	16-35	1-5	1-6	6-13	1-3	8-16	0,2-1,2

4.1.3- Capacidade de Troca Catiônica

Os resultados de *CTC* obtidos para a amostra encontram-se apresentados na Tabela 4.3

Tabela 4.3 -. Resultados de *CTC* da amostra de concentrado de vermiculita.

Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺	CTC Total
18,25	97,24	2,07	1,60	0,15	119,31

A *CTC* determinada para a vermiculita natural, cominuída a (-0,15) mm, foi de 119,31 meq. 100g⁻¹ e se encontra dentre o intervalo citado na literatura técnica, que segundo Grim (1968), Rosenburg (1969), Souza Santos (1975), Hidman (1994) e Machado (2000), é de 50 a 210 meq. 100g⁻¹ de vermiculita. No entanto, a *CTC* é muito variável e depende, entre outros fatores, da geologia do depósito, pureza do mineral, grau de intemperismo, bem como do próprio método usado na determinação, da granulometria, pH do meio, tipo e concentração de íons presentes no meio e não pertencentes ao mineral (SANTOS, 1989).

4.2- Estudo da Variação da Carga Superficial da Vermiculita Natural

O método de Mullar e Roberts (1966), foi empregado para se determinar o ponto de carga zero da vermiculita em meio aquoso. Os resultados observados na Figura 4.2, mostraram um ponto de carga zero próximo ao pH 10,0. Os valores encontram-se preferencialmente em potenciais negativos entre pH 2,0 e 12,0, sendo que em pH 2,0 o potencial da vermiculita é muito mais negativo que em outros valores de pH. De fato, o comportamento típico da vermiculita é apresentar potenciais negativos em valores acima de pH 2,0. Embora, alguns trabalhos encontraram uma reversão de carga superficial do mineral em valores menores que pH 2,0, passando esta de valores negativos para positivos. (ASSIS, 1996).

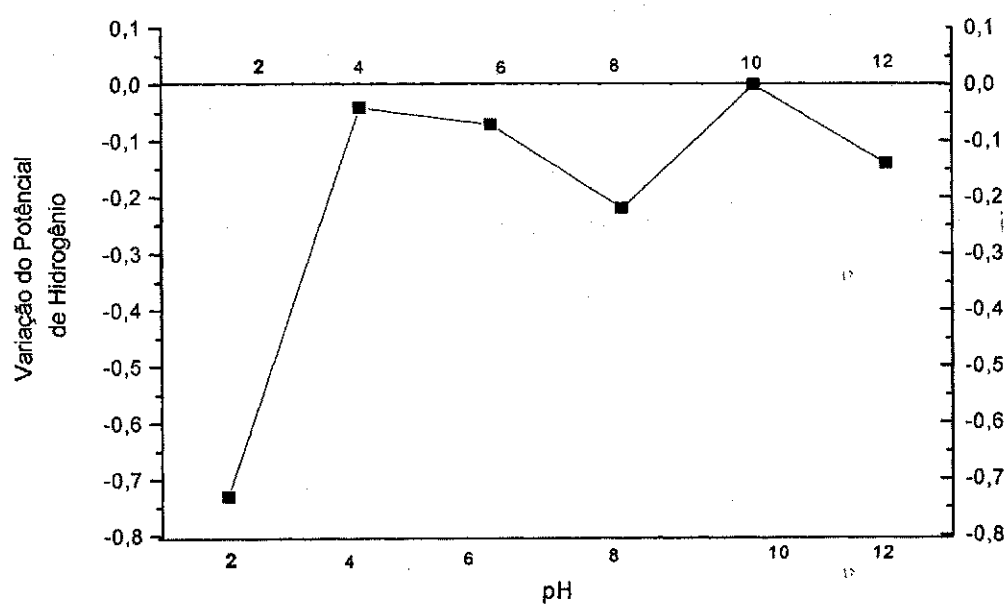


Figura 4.2. Variação do potencial de hidrogênio da vermiculita natural em função do pH

4.3- Ensaios de Microflotação

4.3.1- Efeito do pH e do Tipo de Coletor.

Nesta etapa dos ensaios de microflotação realizados em tubo de Halimmond com a vermiculita natural, sem e com a presença de alguns tipos de coletores, determinou-se a flotabilidade da mesma em função do pH. Nestes primeiros ensaios, determinou-se o pH e o coletor mais adequado para obtenção das maiores taxas de flotabilidade.

A Figura 4.3 apresenta os resultados de microflotação de vermiculita, onde pode observa-se que: na ausência do coletor, e em toda a faixa de pH estudada, a flotabilidade do mineral é baixa, não excedendo 10,0%. Possivelmente, nessas condições experimentais a flotabilidade das partículas de vermiculita se deva, entre outros fatores ao arraste hidrodinâmico. Com o coletor cloreto de dodecilamina (DDACl), foram obtidas flotabilidades menores do que 20,0 %, em toda a faixa de pH estudada. Com Triton X-100 e com o Brij -76 as flotabilidades, em torno de 30,0 %, foram melhores em comparação às obtidas com o DDACl . O coletor utilizado na micro - flotação da vermiculita natural que apresentou melhor resultado em relação aos outros coletores foi o oleato de sódio, apresentando uma flotabilidade de até 60,0 % em pH 10,0.

Na continuidade dos trabalhos, os ensaios foram realizados com oleato de sódio, que até então, apresentou-se como o coletor que melhor influenciou na flotabilidade do mineral.

Na literatura técnica, poucas referências foram encontradas envolvendo flotação de vermiculita. Um desses estudos foi o de Sanjombi et al (2001), o qual esteve orientado ao aproveitamento de vermiculita a partir de rejeitos de flotação, gerados no processamento de apatita, proveniente do Estado de Minas Gerais. Os estudos realizados em escala de laboratório enfatizaram a separação da vermiculita em relação a ganga, como quartzo, e minerais carbonatados e fosfatados. Entre os coletores usados, ácidos graxos e aminas, os primeiros apresentaram limitações na seletividade, enquanto que com as aminas houve a necessidade de ajuste do pH em valores inferiores ao PCZ da vermiculita. O ponto de carga zero referenciado por alguns pesquisadores para vermiculita, encontra-se abaixo do pH 2,0 (ASSIS, 1996). Contudo, em ambos os casos, foram apontados problemas principalmente quando se visou a flotação seletiva do mineral.

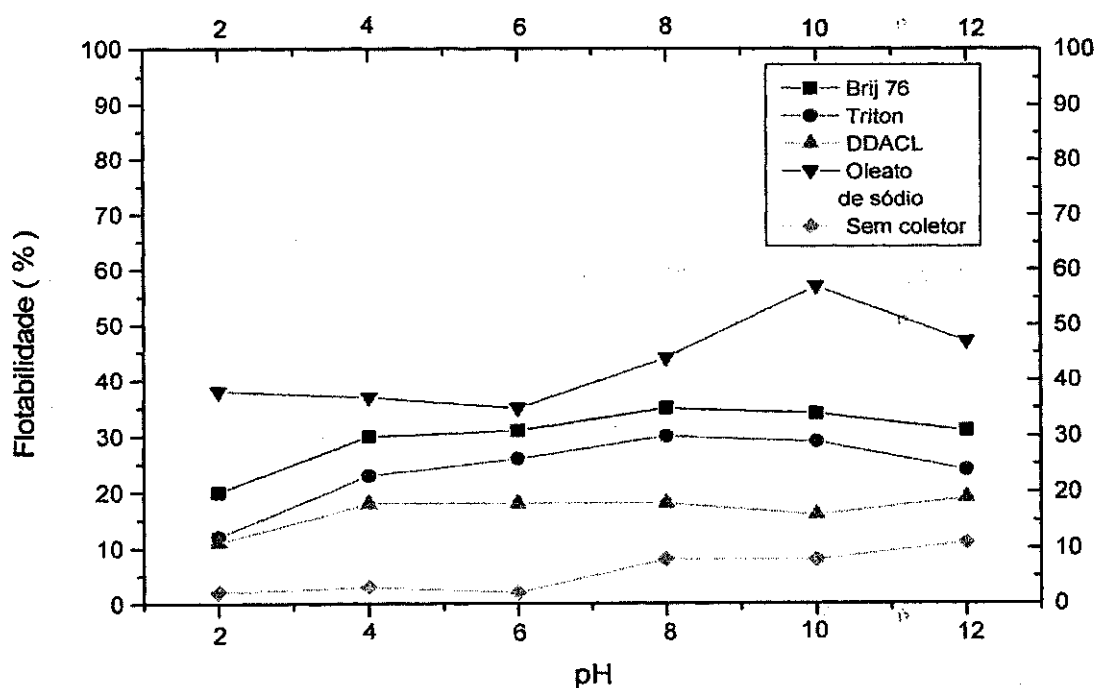


Figura 4.3 Efeito do pH sobre a flotabilidade da vermiculita natural, na ausência e na presença de diversos tipos de coletores. Concentração do coletor = 10^{-4} M, tempo de condicionamento = 6 min, tempo de flotação = 4 min, granulometria (-0,3+ 0,1) mm.

Na Figura 4.3, observa-se que a influência do pH é pouco significativa para todos os tipos de coletores e surfatantes usados, com o aumento do valor do pH a flotabilidade para todos estes coletores atinge uma média de no máximo 30% ou menos, com exceção do oleato do sódio. Com outros minerais, normalmente o efeito do pH é um fator relevante na flotabilidade, principalmente quando aminas ou ácidos graxos são empregados como coletores. As razões para este comportamento não podem ser explicadas para o caso da vermiculita, devido às limitações de técnicas instrumentais utilizadas no estudo.

4.3.2 - Efeito do Pré- tratamento Químico

Nesta etapa dos ensaios de flotabilidade da vermiculita, foi estudado o efeito do pré-tratamento do mineral com dois tipos diferentes de soluções, uma solução de NaOH, 0,5 N e uma solução de CaCl_2 , 2N.

A Tabela 4.4 apresenta os resultados do pré-tratamento da vermiculita com CaCl_2 . Os ensaios foram realizados, nas concentrações de 10^{-4} M e 5×10^{-4} M, do Oleato de Sódio, em três diferentes tempos de pré-tratamento que foram 1:30h; 3:00h e 24:00h, respectivamente. Para a vermiculita pré-tratada e flotada com oleato de sódio 10^{-4} M, a flotabilidade passou de 46,0% (1:30h) para 56,0 % (24h). Este resultado permitiu verificar que o tempo de pré-tratamento tem um efeito pouco significativo sobre a flotabilidade do mineral. Neste caso, a utilização de baixos tempos de pré-tratamento é recomendável posto que o ganho em flotabilidade não justifica elevados tempos de tratamento.

Por outro lado, o pré-tratamento com CaCl_2 permitiu a obtenção de flotabilidades pouco significativas em relação a vermiculita não tratada.

A Tabela 4.5 apresenta os resultados de flotabilidade da vermiculita pré-tratada com o NaOH 0,5N em duas concentrações: 10^{-4} M e 5×10^{-4} M, do Oleato de Sódio, em três diferentes tempos de pré-tratamento que foram 1:30h; 3:00h e 24:00h, respectivamente. Para a vermiculita pré-tratada e flotada com oleato de sódio 10^{-4} M, a flotabilidade não apresentou variação, permanecendo em 65,0%, com o aumento do tempo de pré-tratamento. Como no caso anterior, o emprego de baixos tempos de pré-tratamento é recomendado, já que a flotabilidade obtida não justifica elevados tempos de pré-tratamento.

O pré-tratamento com NaOH permitiu aumentos de flotabilidade em relação à vermiculita não tratada. Na tabela 4.5, observa-se que a flotabilidade passou de 37,0 % (não tratada) para 65,0 % (pré-tratada), quando o mineral foi flotado com oleato de sódio 10^{-4} M. Quando o mineral foi flotado com oleato de sódio 10^{-4} M e 5×10^{-4} M, a flotabilidade passou de 56,0 % (não tratada) para 82,0 % (pré-tratada).

Tabela 4.4 - Resultados da flotabilidade da vermiculita pré-tratada com CaCl_2 2N em função do tempo de pré-tratamento e da concentração do oleato de sódio pH=10,0

Pré- tratamento da vermiculita com CaCl_2 (2N)						
	Tempo de pré- tratamento 1:30 h		Tempo de pré- tratamento 3:00 h		Tempo de pré- tratamento 24:00 h	
	10^{-4}	5×10^{-4}	10^{-4}	5×10^{-4}	10^{-4}	5×10^{-4}
Concentração do oleato de sódio(M)	10^{-4}	5×10^{-4}	10^{-4}	5×10^{-4}	10^{-4}	5×10^{-4}
Vermiculita Pré - tratada	46,0 %	50,0 %	61,0 %	61,0 %	56,0 %	59,0 %
Vermiculita Não tratada	37,0 %	56,0 %	-	-	-	-

Tabela 4.5 - Resultados da flotabilidade da vermiculita pré-tratada com NaOH 0,5 N em função do tempo de pré- tratamento e da concentração do oleato de sódio pH=10,0

Pré - tratamento da vermiculita com NaOH (0,5 N)						
	Tempo de pré- tratamento 1:30 h		Tempo de pré- tratamento 3:00 h		Tempo de pré- tratamento 24:00 h	
	Concentração do oleato de sódio (M)	10^{-4}	5×10^{-4}	10^{-4}	5×10^{-4}	10^{-4}
Vermiculita Pré- tratada	65,0%	90,0%	65,0%	82,0%	65,0%	86,0%
Vermiculita Não tratada	37,0%	56,0%	-	-	-	-

Na Figura 4.4 pode ser observado o efeito do pré-tratamento com NaOH sobre a flotabilidade do mineral, em toda faixa de pH estudada. Os melhores resultados foram verificados na faixa de pH entre 4,0 e 8,0, cuja flotabilidade foi em torno de 30,0 % maior, em relação ao mineral pré- tratado com HCl ou CaCl_2 . Por outro lado, o pré-tratamento com HCl não influenciou a flotabilidade do mineral. Os resultados mostraram que flotabilidades semelhantes foram obtidas quando o mineral foi pré-tratado com HCl e quando o mineral foi flotado sem nenhum tratamento prévio.

A modificação química com NaOH da vermiculita, foi possível devido á especial propriedade de troca iônica do mineral. Nesse mecanismo, os íons (cátions e ânions) em solução aquosa, são adsorvidos pelo mineral (trocador iônico) e substituem quantidades equivalentes de outros íons pertencentes ao mineral, os quais foram por ele liberados (VALDIVIEZO, ET., 2004). Segundo Reis (2002), a vermiculita pré-tratada com uma solução de hidróxido de sódio, (NaOH), se torna um agente trocador de íons muito eficiente.

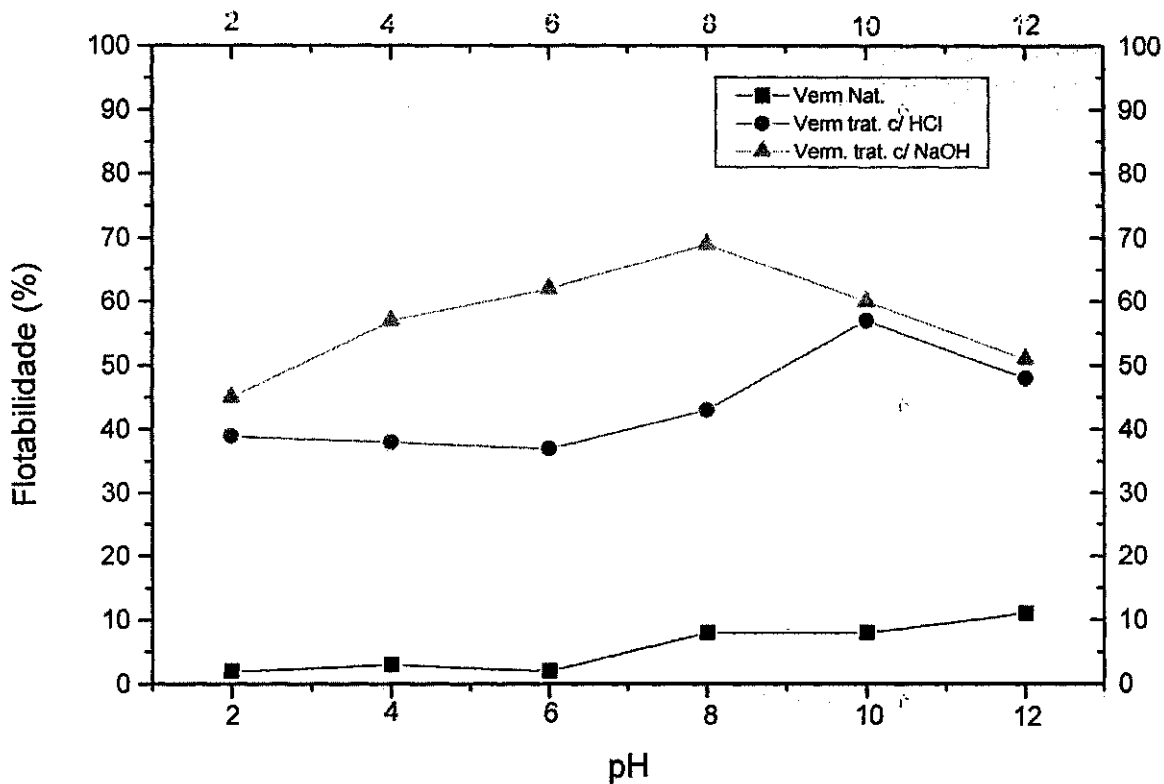


Figura 4.4 Efeito do pH sobre a flotabilidade da vermiculita, sendo esta natural e pré-tratada com HCl 0,5 N durante 90 min e NaOH 0,5 N, durante 90 min, Coletor oleato de sódio, concentração= 10^{-4} M, tempo de condicionamento= 6 min, tempo de flotação = 4 min, granulometria (-0,3+ 0,1)mm.

O pré-tratamento ou modificação química, em alguns minerais é pratica usada, principalmente, quando se objetiva aumentar sua capacidade de absorção para uso como adsorvente de metais pesados. Usualmente a modificação química é realizada empregando-se sais orgânicos, ácidos e agentes orgânicos específicos. Essa modificação é possível devido á capacidade de troca iônica de alguns minerais específicos como a vermiculita. (VALDIVIEZO ET AL., 2004).

4.3.3 - Efeito da concentração do coletor

Ensaio de flotabilidade da vermiculita não e pré-tratada em função da concentração de oleato de sódio, foram realizados em pH=8,0 e os resultados encontram-se apresentados na Figura 4.5. Nesta figura, foi observado um aumento da flotabilidade da vermiculita com o aumento da concentração de oleato de sódio. Para o mineral não tratado com NaOH a flotabilidade aumentou a partir de 5×10^{-5} M de oleato de sódio. Enquanto que quando o mineral foi pré-tratado, a flotabilidade aumentou a partir de 10^{-5} M, sendo esta em torno de 10,0% maior em relação ao mineral não tratado. Na faixa de concentração estudada, a flotabilidade foi de mais de 90,0 %, empregando-se uma concentração de 10^{-3} M de oleato de sódio quando o mineral foi pré-tratado com NaOH.

Este comportamento, do aumento gradativo da flotabilidade dos minerais com o aumento da concentração do coletor, é típico até uma determinada concentração, que depende das propriedades químicas do coletor, denominada concentração micelar crítica (CMC). Acima da cmc, em geral, a flotabilidade decresce significativamente em razão da formação de micelas tanto no meio aquoso (fase solução) quanto na superfície do mineral, as características superficiais do mineral tornam-se normalmente hidrofílicas. (VALDIVIEZO, 1995).

Apesar de que resultados melhores foram obtidos em 10^{-3} M, esta concentração representaria uma alta dosagem de coletor. Por esta razão, na continuidade do trabalho, os ensaios foram efetuados empregando-se uma concentração de oleato de 5×10^{-4} M.

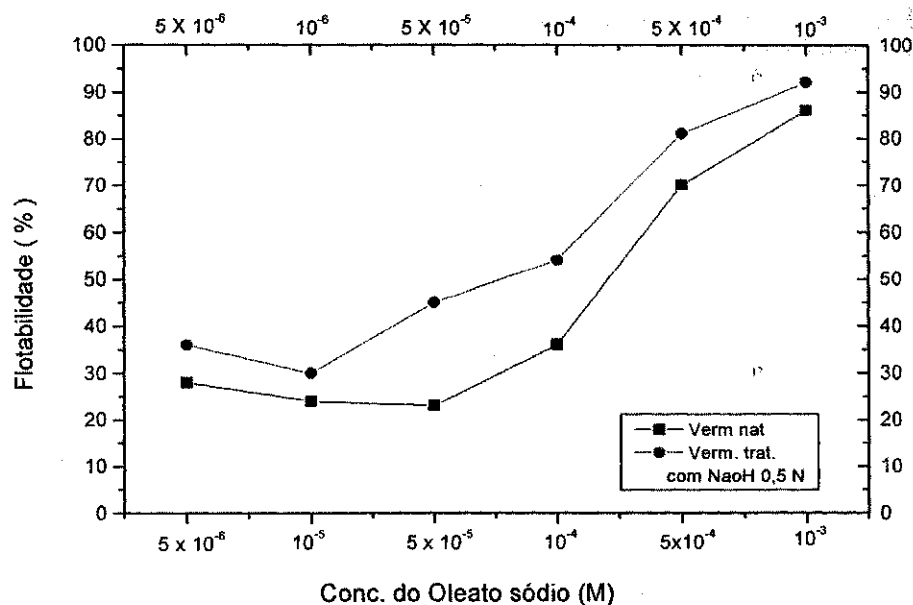


Figura 4.5 - Efeito da concentração de oleato de sódio sobre a flotabilidade da vermiculita não tratada e pré - tratada com NaOH 0,5 N; durante 90 min, Granulometria: $-0,3 + 0,1$ mm pH = 8,0 , tempo de condicionamento = 6 min, tempo de flotação = 4 min.

4.3.4 - Efeito da Concentração do NaOH empregado no Pré-tratamento

A Figura 4.6 apresenta o efeito da concentração do NaOH empregado no pré-tratamento do mineral sobre sua flotabilidade. Conforme pode ser observado nessa figura na faixa de concentração estudada, o pré-tratamento com NaOH 0,3 N, permitiu a obtenção de uma flotabilidade acima de 90,0 %.Esses resultados mostraram que não há necessidade de empregar soluções de NaOH com concentrações maiores que 0,3 N.

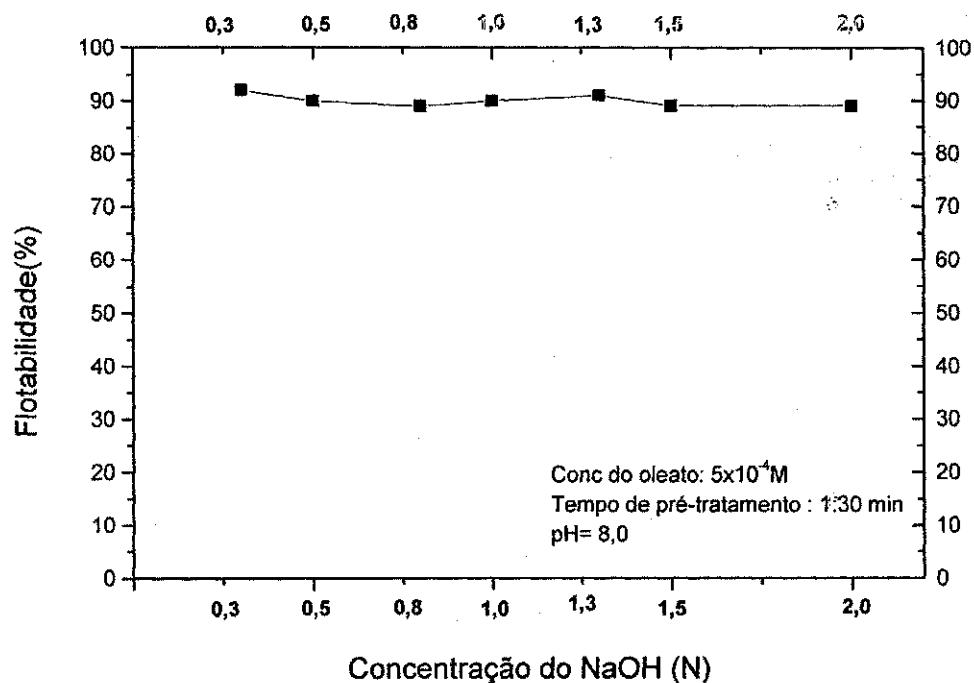


Figura 4.6 - Efeito da concentração de NaOH empregado no pré-tratamento do mineral sobre sua flotabilidade. Tempo de pré-tratamento = 90 min; concentração do oleato de sódio = $5 \times 10^{-4} \text{ M}$; pH=8,0; tempo de condicionamento = 6 min, tempo de flotação = 4 min, granulometria (-0,3 + 0,1) mm.

4.3.5- Efeito do Tempo de Condicionamento

O efeito do tempo de condicionamento sobre a flotabilidade da vermiculita não tratada e pré-tratada com NaOH, pode ser observado na Figura 4.7. Os ensaios foram conduzidos mantendo-se constante os parâmetros: concentração de oleato de sódio, $5 \times 10^{-4} \text{ M}$, concentração de NaOH = 0,3 N; tempo de pré-tratamento = 90 min, Granulometria (-0,3 + 0,1) mm, tempo de flotação = 4 min. Observa-se nessa figura que para a vermiculita não tratada e para a vermiculita tratada com NaOH, a flotabilidade alcançou valores em torno de 55,0 % e 80,0 % respectivamente, no intervalo de tempo estudado que foi de 1 a 10 min.

É interessante ressaltar que o tempo de condicionamento não influencia a flotabilidade do mineral, já que esses valores apresentam uma variação pouco significativa. Este comportamento é contrário ao da maioria dos minerais, os quais normalmente mantêm um aumento gradual da flotabilidade com o aumento do tempo de condicionamento. (Viana, 2005).

A explicação para este comportamento da vermiculita não pode ser dada, devido a limitações nas técnicas instrumentais empregadas neste estudo.

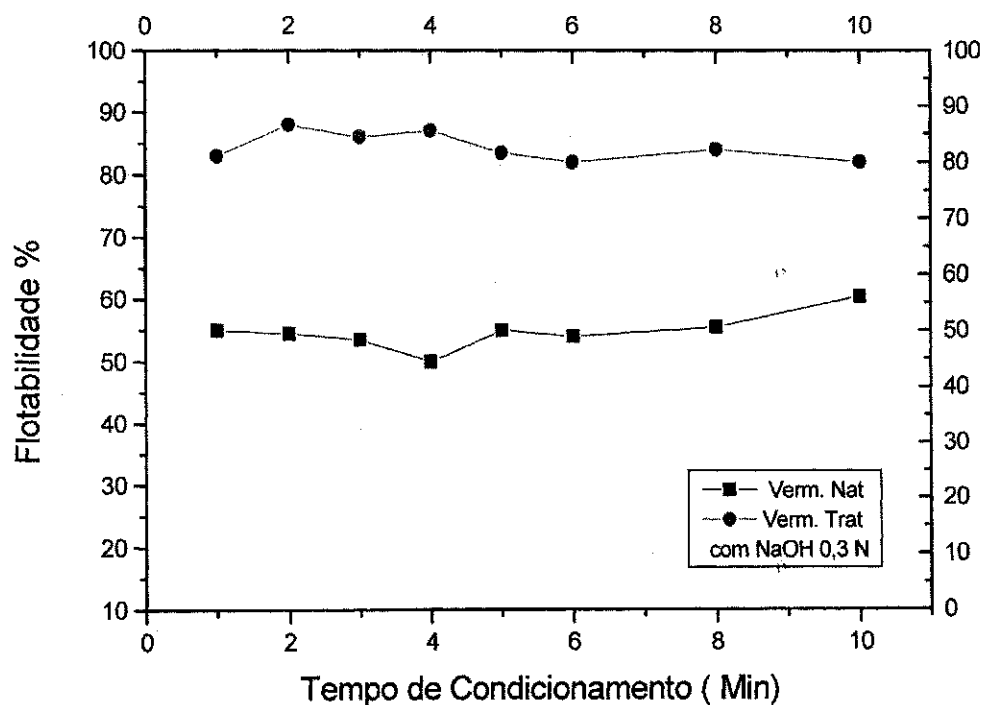


Figura 4.7- Efeito do tempo de condicionamento com oleato de sódio, conc: $5 \times 10^{-4} M$ sobre a flotabilidade da vermiculita não tratada e vermiculita tratada com NaOH 0,3 N; durante 90 min. Condições: Granulometria :(-0,3 + 0,1) mm , tempo de flotação= 4 min, pH= 8,0

4.3.6 - Efeito da Granulometria

O efeito da granulometria sobre a flotabilidade da vermiculita não tratada e pré-tratada com NaOH 0,3N durante 90 min foi avaliado e os resultados estão apresentados na Figura 4.8.

Os resultados mostraram uma variação da flotabilidade em função da granulometria do mineral. Conforme pode ser observado nessa figura, para o mineral não tratado e nas frações estudadas, a flotabilidade ficou em torno de 40,0 % a 50,0 % .

Para o mineral pré-tratado, uma melhor flotabilidade em torno de 95,0 % foi obtida com a fração (-0,3 + 0,1) mm. Enquanto que um decréscimo de flotabilidade foi verificada nas frações (-0,5 + 0,3) mm e (-0,1 + 0,053) mm.

Ensaio realizados com granulometria maiores que 0,5 e menores que 0,053 mm mostraram uma diminuição significativa da flotabilidade.

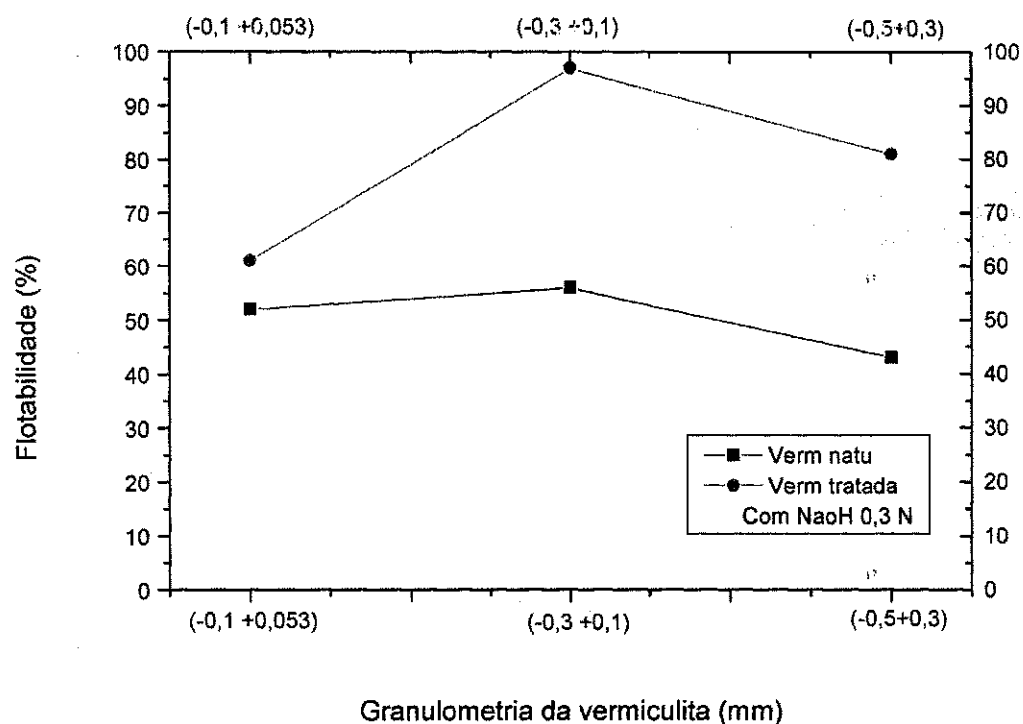


Figura 4.7 - Efeito da granulometria sobre a flotabilidade de vermiculita não tratada e pré-tratada com NaOH 0,3 N durante 90 min. Concentração de oleato = 5×10^{-4} M; pH = 8,0; tempo de condicionamento = 6 min, tempo de flotação = 4 min.

4.3.7-Efeito do tempo de flotação

Os resultados do efeito do tempo de flotação sobre a flotabilidade da vermiculita não tratada e pré-tratada com NaOH 0,3 N durante 90 min, encontram-se apresentados na Figura 4.9 Os ensaios foram efetuados mantendo-se constante os parâmetros de granulometria (-0,3 + 0,1) mm, pH= 8,0, concentração de oleato de sódio = 5×10^{-4} M e tempo de condicionamento 6 min.

Com o aumento do tempo de flotação, observou-se que, para a vermiculita não tratada houve um aumento na flotabilidade do mineral, até alcançar um valor estável acima de 2 min, que foi em torno de 65,0%. Para a vermiculita tratada, em apenas 1 min de flotação a flotabilidade foi de mais de 80,0% e permaneceu estável em toda a faixa de tempo estudada.

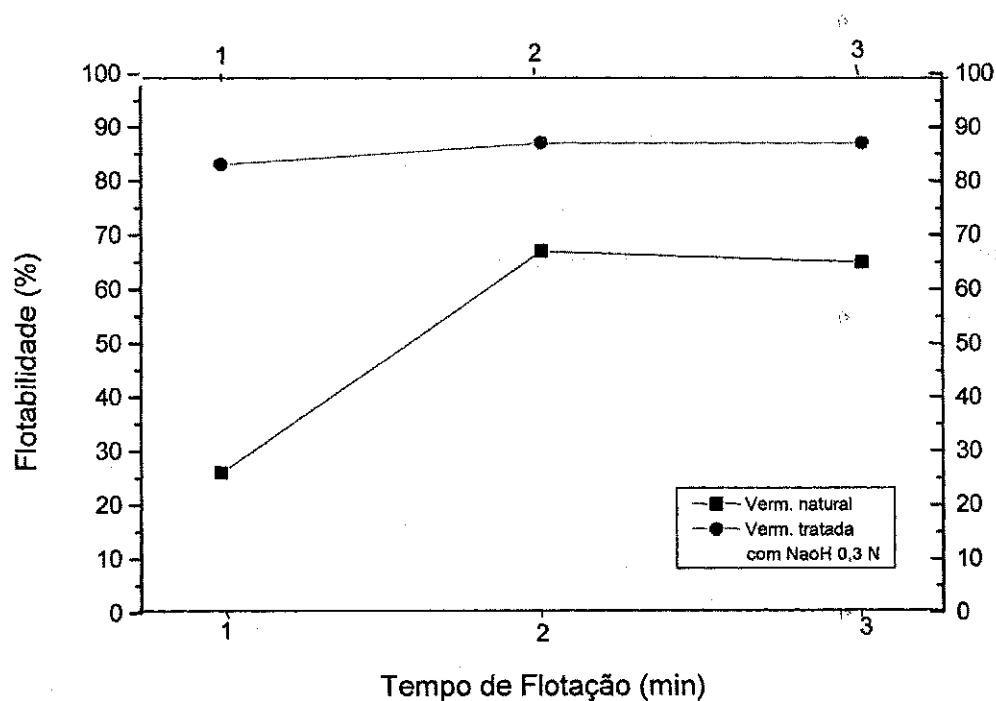


Figura 4.9 - Efeito do tempo de flotação sobre a flotabilidade da vermiculita não tratada e pré-tratada com NaOH 0,3 N durante 90 min. Concentração de oleato = 5×10^{-4} M; pH = 8,0; tempo de condicionamento = 6 min.

Na figura 4.9 - Observa-se mais uma vez a influência do pré-tratamento com NaOH, já que além de aumentar a flotabilidade do mineral, também influencia o tempo de flotação, isto é, na cinética de flotabilidade. O pré-tratamento torna a cinética muito mais rápida, já que com 1 min praticamente todo o mineral é coletado.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram extrair as seguintes conclusões:

As placas possuem elevado grau de alteração, principalmente na sua superfície, e variação na composição química e mineralógica. A vermiculita foi identificada em placas ou partículas bem como compondo placas com interestratificações de vermiculita + biotita. A análise química por FRX, indicou que os teores dos elementos principais: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO e H_2O , estão dentro da faixa de valores atribuídos às vermiculitas comerciais.

A capacidade de troca catiônica (*CTC*) está dentro da faixa de valores atribuídos para vermiculitas comerciais. O valor obtido é inferior ao valor máximo encontrado na literatura, devido á amostra não ser uma vermiculita pura.

A determinação do ponto de carga zero da vermiculita mostrou um ponto de carga zero próximo ao pH 10. Os valores encontram-se preferencialmente em potenciais negativos entre pH 2 e 12, sendo que em pH 2, o potencial da vermiculita é muito mais negativo que em outros valores de pH.

Os ensaios de microflotação realizados, permitiram verificar que, a faixa de pH mais adequada para a obtenção das maiores taxas de flotabilidade da vermiculita foi em pH de 8 a 10 e o coletor que apresentou melhor desempenho em relação aos demais coletores foi o oleato de sódio, onde foi alcançada uma flotabilidade em torno de 60,0% .

O pré-tratamento da vermiculita com diferentes soluções mostrou que, tanto o CaCl_2 2N, quanto o HCl 0,5 N, pouco influenciaram na flotabilidade do mineral , nem mesmo

UFCG/BIBLIOTECA/BC

quando houve um aumento no tempo de pré-tratamento deste. Por outro lado o pré-tratamento com NaOH, permitiu obter uma flotabilidade em torno de 82,0% em relação á 56,0% da vermiculita não-tratada, em ambos os casos com 5×10^{-4} M do oleato de sódio.

Os resultados de micro - flotação mostraram que a concentração de 0,3 N de NaOH utilizada no pré-tratamento da vermiculita, é adequada para flotabilidade, não sendo necessário o aumento desta concentração.

Com o aumento da concentração do oleato de sódio, observou-se um aumento na flotabilidade, tanto para a vermiculita não tratada, como para a vermiculita pré-tratada, sendo que a concentração de 5×10^{-4} M, foi a selecionada para a continuidade dos trabalhos.

Os efeitos da granulometria sobre a flotabilidade mostraram que para o mineral pré-tratado, uma melhor flotabilidade foi obtida com a fração (-0,3+0,1) mm. Enquanto que um decréscimo da flotabilidade foi verificado, nas frações (-0,5+0,3) mm e (-0,1+0,053) mm. Ensaio realizados com granulometria maiores que 0,5 e menores que 0,053 mm mostraram uma diminuição significativa da flotabilidade.

O tempo de condicionamento não influenciou a flotabilidade do mineral, pois os valores encontrados apresentam uma variação pouco significativa tanto para a vermiculita tratada, como para a não tratada.

A influência do tempo de flotação da vermiculita mostrou que, para a vermiculita não tratada, houve um aumento de flotabilidade do mineral, alcançando um valor estável de aproximadamente 65,0 % em 2 min, já o mineral pré-tratado em apenas 1 min. de flotação a flotabilidade foi de 80,0 %.

Sugestões para futuros trabalhos

1. Estudar a influência de outras variáveis como, velocidade de agitação e vazão de ar medida pelo rotâmetro.
2. Estudar o efeito de outros sais inorgânicos sobre o pré-tratamento da vermiculita previamente à microflotação.
3. Ensaios de flotabilidade, com a intuito de se encontrar um sistema de reagentes que visem a separação seletiva da vermiculita em relação a outros minerais.
4. Utilizar métodos de análise instrumental para melhor compreensão dos mecanismos estabelecidos ente a vermiculita, os sais usados no pré-tratamento e usados na hidrofobização.
5. Realização de estudos comparativos do ponto de carga zero da vermiculita, utilizando-se outros métodos como o de espalhamento de luz e microeletroforético.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A. W, **Physical Chemistry of Surfaces**, Interscience Pub.; New York, Ch.X, p 473-510. 1967.
- ARANHA, I.B.; OLIVEIRA, C.H.; NEUMANN, R.; ALCOVER NETO A .; LUZ, A.B. **Caracterização mineralógica de betonitas brasileiras**. Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.1, Recife, Brasil , p. 554-561, 2002.
- ARAÚJO, A. C.; GALERY., R.; VIANA, P.R.M.; ARENARE, D.S. **Revisando as técnicas de avaliação de flotabilidade: Uma visão crítica**. Anais do XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa; v 1, Natal- RN, Brasil, p 325-332, 2005.
- ARAÚJO, M.S.G.; **Estudo cinético da microflotação do Espodumênio utilizando como coletor óleo de mamona saponificado**. Dissertação de mestrado. UFPB; 1998.
- ASSIS. S.M DE.; **Aspectos fundamentais da seletividade da flotação apatita/ minerais micáceos da jazida de Tapira, MG**. Tese de Doutorado. P 158.; 1996.
- ASSUNÇÃO, L. M. C. **Estudo da expansão e caracterização de vermiculitas Nordestinas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande.p11, 1985.
- BARSHAD, I. **Vermiculite and Its Relation to Biotite as revealed by base exchange reactions, x-ray analyses, differential thermal curves and water content**. Am. Mineralogist 33, 655- 578. 1948.
- CASTELLI, A. V. **Well drilling materials- Industrial mineral and rocks**. Society. for Mining, Metallurgy and Explotation Inc. Publisher. 6th ed., Donald A. Carr Ed., Littleton, Colorado, EUA, p. 1113-1118, 1994.

CASTRO, O. G. **A vermiculita e suas aplicações.** Relatório Técnico. Aporte Consultores, São Paulo, Brasil, 54p., 1996.

COELHO, E.M. **Interpretation of microflotation test results.** Dissertação de Mestrado. Stanford University, 38 p., 1968.

DE LA CALLE, C & SUQUET, H. 1988. **Vermiculites.** In **Reviews in Mineralogy: Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)**, vol 19, cap 12, S. W. Bailey (ed). Mineralogical Society of America, Washington, 725 p, 1988.

DIXON, J.B & WEED, S. B. **Minerals in Soil Environments**, Soil Scienc Society of America, Madison, second Edition, p 948.; 1997.

FREIRE, J.A. **Flotação Aniônica do Espodumênio da Mina Seridozinho - Paraíba.** Dissertação de Mestrado, UFPB 1991.

FUERSTENAU, D.W. **Flotation science engineering: Advances and challenges.** Anais do XVI International Mineral Processing Congress. Ed. E. Forsberg, Elsevier Sci. Pub. 63-90, 1988

FUERSTENAU, D.W. **The froth flotation century.** In: **Advances in flotation technology.** Parekh, B.K.& Miller.J.D. (eds).Littleton, p. 3-21, 1999.

GRIM, R.E. **Applied Clay Mineralogy** .McGraw - Hill Book Company, Second Edition, New York, USA, 422p., 1962.

GRIM, R.E. **Clay Mineralogy**, McGraw- Hill, New York, 596 p, 1968

GUARINO, A. W. S. **Síntese, caracterização e atividade catalítica de argilas brasileiras ácidas e intercaladas com cátions metálicos.** tese (Doutorado em ciências) Universidade Federal do Rio de Janeiro, 201 p, 1999.

HIDMAM, J.R. **Vermiculite.**In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p 1103-1111.; 1994.

HUNTER, R.J., **Zeta Potential in Colloid Science**, Chapter 6. New York, Academic Press.

LIRA B.B.; **Estudos para concentração do minério fosfático de Rocinha.** Patos de Minas-UFMG.1979.

LIN, I. Perlite & Vermiculite: **Crudely speaking, the potential is good.** Industrial Minerals, vol. 368, p. 55-59.

LINS, F. A.F; LUZ, A. B. DA, **Vermiculita.** Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações- Rio de Janeiro: CETEM/ MCT, p. 677.; 2005.

LUZ, A. B.,SAMPAIO, J. A., FRANÇA, S.C.A., OLIVEIRA, J. A. e CASTRO, O.E.G. (2001).**vermiculita:** UBM:- União Brasileira de Mineração. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil, J.A. Sampaio, A. B. Luz e F.A.F. Lins (editores), p.. 377-382. CETEM/ MCT, Rio de Janeiro, 398 p.

LUZ, A. B. DA. Tratamento de Minérios.et al. 3ª Edição- Rio de Janeiro: CETEM- MCT, p. 437, 2002.

MACHADO, L.C.R. **Caracterização de vermiculitas visando sua esfoliação e hidrofobização para a adsorção de substâncias orgânicas.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto-MG, Brasil, p.150, 2000.

MAIA, D. F. **Vermiculita modificada pela troca por cátions cromo (III): Síntese e atividade catalítica na decomposição do peróxido de hidrogênio.** Dissertação de Mestrado. Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, Brasil, p.76, 1995.

- MANSER, R.M. **Handbook of Silicate Flotation**, Warren Spring Laboratory, 1973, 205p.
- MINEBRA - **Vermiculita** - Minérios Brasileiros Mineração e Industrialização Ltda. São Paulo, Brasil, 2002.
- MULLAR, A. L.; ROBERTS, R. **A simplified method to determine isoelectric points of oxides**. Aime Transactions vol. LXIX, 1966.
- KOIBASH, B. V. KUKOSUEVA, A.V. **Effect of the pH of the Medium on the floatability of the Weathering- Crust Biotite**. Tsvet. Metal, V.42, n° 1, p.18-20, 1969.
- PARENTE, R.C.; OLIVEIRA, U.L. **Perfil analítico da vermiculita**. Ministério das Minas e Energia- DNPM, boletim N° 60, Brasília, Brasil, 38p., 1986.
- REIS, E. **Levantamento da situação e das carências tecnológicas dos minerais industriais brasileiros com enfoque na mineração de argila para cerâmica, barita, bentonita, caulim para carga, talco, agalmatolito e vermiculita**. MCT – CGEE. Homepage: www.Google.com.br. 2002.
- ROSENBERG, J. P. **Vermiculitas Brasileiras e suas características**. Cerâmica, p 196, 1969.
- SANJOMBI, B.A.; LUZ, J.A.M. & PEREIRA, C.A. **Estudo do aproveitamento da vermiculita de rejeitos de flotação**. Homepage: www.ufop.br/pesquisa/sic/anais/...2001
- SANTOS, P.S. & NAVAJAS, R. **Estudos sobre a piroexpansão de vermiculitas brasileiras Uma revisão**. Cerâmica, v.27(143): 423-441. 1981
- SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª Edição, v.1, São Paulo: Ed. Edgard Blücher. 1989.

SILVA, D.R, **Processamento de Cassiterita Ultrafina por Agregação Hidrofóbica**. Dissertação de mestrado, UFCG, 2002.

SILVA, L.P GOMES DA.; **Estudo comparativo entre o oleato de sódio e os óleos de mamona e algodão na hidrofobicidade da apatita e hidrofobicidade da dolomita**, Dissertação de mestrado, UFCG, 2003.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia das Argilas**, Editora Edgard Blücher Ltda. V.1, São Paulo, Brasil, 340p., 1975.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia das Argilas**, Editora Edgard Blücher Ltda. V.1, São Paulo, Brasil, 861p., 1992.

SHINZATO, M.C.; HIPÓLITO, R. & VALARELLI, JV. **Utilização de vermiculitas na retenção de íons metálicos**. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 71: 339-407, 1999.

THE VERMICULITE ASSOCIATION. Home-page: www.vermiculite.org, 2002.

VALDIVIEZO, E.V.; SOUSA, M.M.; SILVA, S.S. & MONTES, S. **Rejeitos de processamento da vermiculita: Aplicações no tratamento de efluentes contendo metais pesados**. Anais da I Semana Ibero-americana de Engenharia de Minas. São Paulo 9 a 13 de agosto, v.1, 269-274. 2004.

VALDIVIEZO, E. V. **Interações sinérgicas em soluções mistas de surfatantes catiônicos e não-iônicos e seu efeito na hidrofobicidade de hematita e quartzo**. tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro 1995.

WALKER, G.F. **Vermiculites In soil components - Inorganic Components**, vol 2, cap 6, Gieseking, J. E. (ed). Springer - Verlag, New York, 670 p.

WILLS, B. A. **An Introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery**, Mineral Processing Technology, 5ª edição, 1992.

SANTOS, P.S & NAVAJAS, R. **Estudos sobre a piroexpansão de vermiculitas brasileiras Uma revisão.** *Cerâmica*, v.27(143): 423-441. 1981

SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de Argilas.** 2ª Edição, v.1, São Paulo: Ed. Edgard Blücher. 1989.

SILVA. D.R, **Processamento de Cassiterita Ultrafina por Agregação Hidrofóbica.** Dissertação de mestrado, UFCG, 2002.

SILVA, L.P GOMES DA.; **Estudo comparativo entre o oleato de sódio e os óleos de mamona e algodão na hidrofobicidade da apatita e hidrofobicidade da dolomita,** Dissertação de mestrado, UFCG, 2003.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia das Argilas,** Editora Edgard Blücher Ltda. V.1, São Paulo, Brasil, 340p., 1975.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia das Argilas,** Editora Edgard Blücher Ltda. V.1, São Paulo, Brasil, 861p., 1992.

SHINZATO, M.C.; HIPÓLITO, R. & VALARELLI, JV. **Utilização de vermiculitas na retenção de íons metálicos.** *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 71: 339-407, 1999.

THE VERMICULITE ASSOCIATION. Home-page: www.vermiculite.org. 2002.

VALDIVIEZO, E.V.; SOUSA, M.M.; SILVA, S.S. & MONTES, S. **Rejeitos de processamento da vermiculita: Aplicações no tratamento de efluentes contendo metais pesados.** Anais da I Semana Ibero-americana de Engenharia de Minas. São Paulo 9 a 13 de agosto, v.1, 269-274. 2004.

VALDIVIEZO, E. V. **Interações sinérgicas em soluções mistas de surfatantes catiónicos e não-iônicos e seu efeito na hidrofobicidade de hematita e quartzo.**tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro 1995.

WALKER, G.F. **Vermiculites In soil components - Inorganic Components**, vol 2, cap 6, Giesecking, J. E. (ed). Springer - Verlag, New York, 670 p.

WILLS, B. A. **An Introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery**, Mineral Processing Technology, 5ª edição, 1992.