

FLOTAÇÃO DA MISTURA ARGILA-QUARTZO COM SURFACTANTES E ESTUDOS DE PILARIZAÇÃO

Janaina Piasson, Christian Wittee, Francine Bertella e Fábio G. Penha*

Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Campus Erechim, Av. Sete de Setembro, 1621, 99700-000 Erechim – RS, Brasil

Sibele B. C. Pergher

Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Av. Senador Salgado Filho, 3000, Campus Universitário, 59078-970 Natal – RN, Brasil

Helio C. M. Lengler

Colorminas Colorifício e Mineração S/A, Rod. SC 433, km 01, 88820-000 Içara – SC, Brasil

Recebido em 27/7/10; aceito em 23/10/10; publicado na web em 26/1/11

FLOTATION OF A QUARTZ-CLAY MIXTURE WITH SURFACTANTS AND SUBSEQUENT PILLARING STUDIES. Clay is often employed as a catalyst, but quartz impurities can decrease the catalytic efficiency. Fine particles of clay can be purified by flotation. We examined the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (HTAB), the anionic sodium dodecyl sulfate (SDS) and the non-ionic TRITON X-100 for separating the quartz impurities from clay. Using X-ray diffraction, the separation was monitored for changes in the peaks corresponding to clay and quartz. Cationic surfactant HTAB was most effective in separating the quartz-clay mixture and the selectivity can be explained by internal adsorption of the surfactant onto the clay and external adsorption onto the quartz.

Keywords: flotation; clay; surfactants.

INTRODUÇÃO

Os minerais encontram-se na natureza de maneira impura, e mesmo minerais sintetizados em laboratório raramente são puros. A flotação é a técnica físico-química mais usada para purificação de partículas finas de minerais, na faixa de 100 μm .¹

Argilas são aluminossilicatos que podem ter várias aplicações industriais como adsorventes e catalisadores.² O quartzo é uma impureza normalmente presente junto com as argilas e que pode diminuir a eficiência do catalisador. O quartzo pode ser separado por flotação para a obtenção de uma argila mais pura e que tenha melhor eficiência como catalisador.³

Argilas pilarizadas são materiais que possuem porosidade permanente obtida pela introdução de compostos químicos que funcionam como pilares de dimensão molecular entre as lamelas da argila mantendo-as, desta forma, afastadas dando origem aos microporos e com isto propriedades seletivas de catálise.⁴

Surfactantes são reagentes comumente usados na flotação de minerais, cuja função é alterar seletivamente as características de molhabilidade em água de sua superfície. Um mineral pode se tornar hidrofóbico ou hidrofílico, dependendo do mecanismo de adsorção do surfactante. Portanto, o conhecimento do mecanismo de adsorção de surfactantes sobre minerais é importante para a compreensão e otimização das condições ideais para a flotação.⁵⁻⁹

O objetivo deste trabalho foi separar a mistura quartzo-argila por flotação, usando surfactantes catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (BHTA), aniônico dodecilsulfato de sódio (DSS) e não iônico Triton X-100, e empregar a argila purificada para preparar uma argila pilarizada.

PARTE EXPERIMENTAL

Caracterização da argila

A argila foi fornecida pela Colorminas Colorifício e Mineração S/A (SC) e caracterizada por difração de raios-X (DRX), no laboratório da UFRGS, aparelho Difraktometer modelo D5000 (Siemens), utilizando filtro de Ni e radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). A análise textural dos materiais foi realizada utilizando um Autosorb-1 da Quantachrome (Nova-2200e). Antes da análise, cerca de 100 mg de amostra foram tratadas a vácuo, à temperatura de 300 °C por 3 h. As medidas foram realizadas na temperatura do N_2 líquido (77 K).

Flotações

Antes das flotações deve-se deixar a argila em contato com as soluções de surfactante para que ocorra a adsorção. Para isto, 4 g da argila foram deixadas num béquer com 100 mL da solução de surfactante sob agitação magnética durante 1 h. Foram utilizados os surfactantes catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (BHTA) da Aldrich, o aniônico dodecilsulfato de sódio (DSS) da Merck e o não iônico Triton X-100.

Após a etapa de adsorção realizaram-se as flotações das amostras em tubo de Hallimond, com fluxo de ar comprimido de 1 L/min, em pH 6,00 durante 10 min em água e com as argilas adsorvidas pelos surfactantes em diferentes concentrações. As amostras flotadas e não flotadas foram secas em estufa, pesadas e caracterizadas por DRX para se acompanhar as variações nos picos da argila e do quartzo.

Pilarizações

O agente pilarizante foi preparado deixando-se uma solução de 500 mL de NaOH 0,2 mol/L e 250 mL de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,2 mol/L em

*e-mail: fpenha@uricer.edu.br

agitação por 6 dias. Após, 3 g da argila purificada foram deixadas por 2 h em agitação com 300 mL de água destilada, a seguir foi adicionado o agente pilarizante e deixado mais 2 h em agitação. A seguir, a argila foi filtrada e lavada até pH 7,00. A argila foi seca em estufa a 80 °C e analisada por DRX, uma parte foi calcinada a 450 °C por 3 h para estabilização dos pilares e também foi analisada por DRX.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da argila por DRX

A Figura 1 mostra o difratograma da argila, no qual os picos indicados são característicos da argila montmorilonita, $2\theta = 5,88$, apresentando quartzo como impureza, $2\theta = 26,7$.

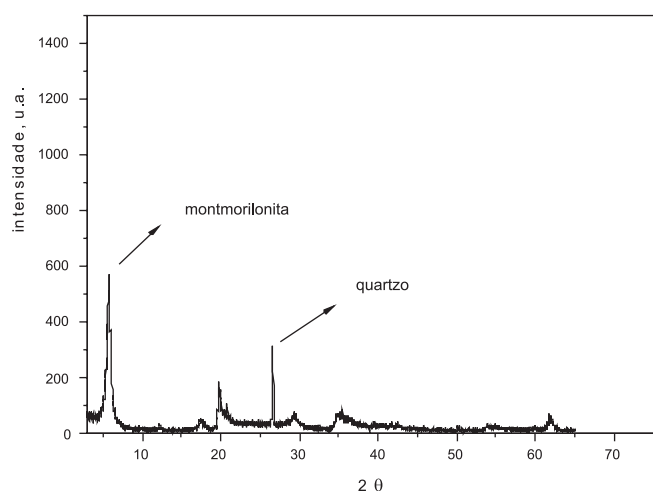


Figura 1. Difratograma da argila

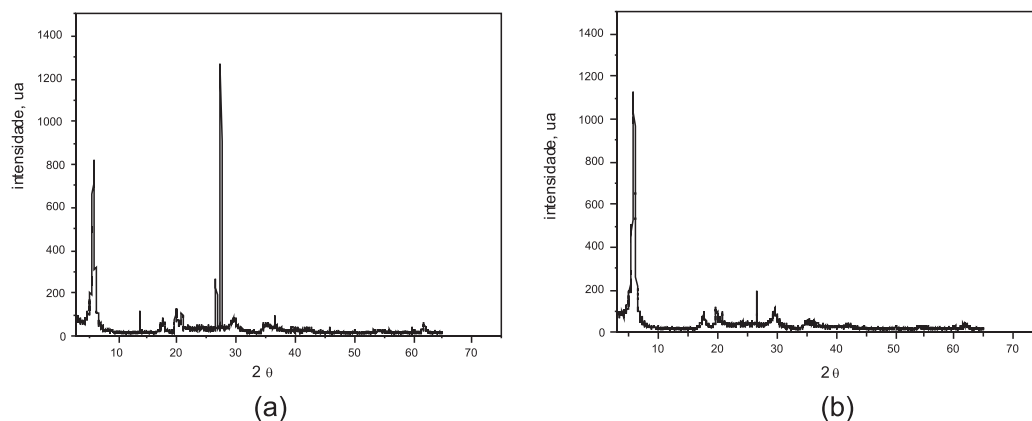


Figura 2. Difratogramas das argilas após a flotação com o surfactante catiônico BHTA na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L e pH = 6,00: (a) material flotado, (b) material não flotado

Flotações

As flotações foram realizadas em água e na presença dos surfactantes em diferentes concentrações. A Tabela 1 resume os resultados obtidos e mostra a razão de separação I_M/I_Q , onde I_M é a intensidade do pico referente à montmorilonita e I_Q a intensidade referente ao quartzo, em pH = 6,00.

Analisando os resultados da Tabela 1, nota-se que a melhor separação foi obtida com o surfactante catiônico na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L.

Na Figura 2 têm-se os difratogramas do material flotado e não flotado na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L para o surfactante catiônico, que foi o melhor resultado obtido. Os resultados com os surfactantes aniônico e não iônico nesta concentração estão na Figura 1S, material suplementar.

Nota-se a tendência para o quartzo em flotar e para a argila em não flotar, embora apareça o pico da argila juntamente com o do quartzo no material flotado indicando que uma certa quantidade de argila também esteja flutando e as condições de adsorção devam ser otimizadas.

A melhor eficiência do surfactante catiônico na flotação da argila para a separação do quartzo pode ser explicada pela adsorção interna, por troca catiônica sobre a argila e externa sobre o quartzo. Desta forma, nesta concentração, o BHTA atua como coletor para o quartzo (promovendo sua flotação) e depressor para a argila (inibindo sua flotação). Um esquema simplificado para a adsorção está mostrado na Figura 2S, material suplementar.

As flotações também foram realizadas em diferentes pHs para o BHTA na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L, e os resultados de razão de separação estão resumidos na Tabela 2. Nota-se que a alteração de pH não melhorou a razão de separação. A melhor separação é em pH = 6,00. Em pH = 9,00, a adsorção do surfactante na superfície externa da argila pode estar sendo favorecida, competindo com a troca catiônica, desfavorecendo o processo de separação. Já em pH

Tabela 1. Razão de separação I_M/I_Q em água e em diferentes concentrações dos surfactantes, em pH = 6,00

Concentração, mol/L	TRITON X-100		SDS		BHTA	
	Material flotado	Material não flotado	Material flotado	Material não flotado	Material flotado	Material não flotado
água	2,00	3,44	1,74	4,25	1,00	3,06
1×10^{-5}	3,71	5,25	1,83	4,01	2,10	5,10
4×10^{-5}	3,27	4,26	2,58	7,27	2,43	4,43
1×10^{-4}	3,90	7,43	1,66	4,60	2,10	5,25
1×10^{-3}	3,57	4,66	1,38	8,20	0,63	6,82

= 3,00, a superfície externa da argila pode ficar mais positiva, o que leva a um domínio das forças de repulsão da argila com o surfactante.

Tabela 2. Razão de separação para o surfactante catiônico em diferentes pHs

pH	material flotado	material não flotado
9,0	3,26	5,00
3,0	2,28	3,15
6,0	0,63	6,82

A Figura 3 mostra análise de MEV nas melhores condições de separação, ou seja, com o surfactante catiônico BHTA na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L em pH = 6,0. Em (a) tem-se a argila sem passar por nenhum tratamento de flotação, em (b) o material não flotado que se trata da praticamente argila pura. Pelas micrografias observa-se a separação do quartzo da argila, isto pode ser visualizado pela foto (b) onde se observa uma amostra homogênea com morfologia lamelar característica das argilas montmorilonitas.

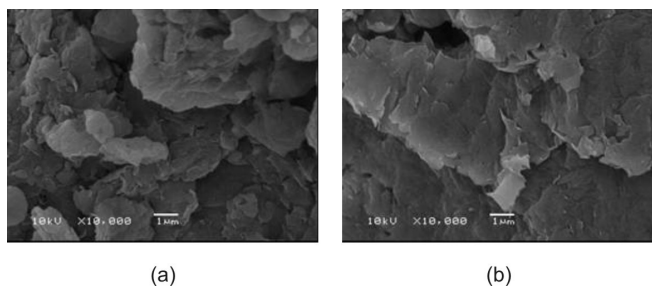


Figura 3. Micrografias das amostras: (a) argila; (b) material não flotado (praticamente argila pura)

Pilarizações

As argilas montmorilonitas são expansíveis, ou seja, a distância interlamelar pode variar dependendo do tamanho da molécula adsorvida. A expansão pode ser acompanhada pela variação no ângulo de difração d_{001} característico dessa argila. De acordo com a lei de Bragg, $n\lambda = 2d\sin\theta$, o ângulo de difração θ e a distância interatômica d responsável pela difração são inversamente proporcionais. Portanto, uma diminuição no ângulo de difração d_{001} indica a expansão interlamelar da argila.

Pelo difratograma da Figura 2 do material não flotado (rico em argila) observa-se que não houve deslocamento do ângulo de difração, $2\theta = 5,80$, logo não houve expansão da argila após a adsorção com o surfactante catiônico BHTA. De acordo com a lei de Bragg

(sendo o comprimento de onda dos raios-x utilizado de $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) chega-se num espaçamento basal de $d_{001} = 15,12 \text{ \AA}$ antes e após a adsorção do surfactante.

Estudos iniciais de pilarização foram realizados com a argila purificada por flotação (parte não flotada) com o surfactante catiônico BHTA. A Figura 4 mostra os DRX da argila pilarizada (a) e pilarizada calcinada (b) com a argila purificada. A pilarização foi confirmada pelo deslocamento do ângulo d_{001} para $4,64^\circ$ para a pilarizada e $5,14^\circ$ para a pilarizada calcinada (material purificado), dando um espaçamento basal de $d_{001} = 19,02$ e $17,17 \text{ \AA}$, respectivamente.

A Tabela 3 mostra os resultados de medidas de área superficial BET para as argilas: natural, pilarizada e pilarizada purificada. Pelos resultados obtidos nota-se um aumento de cerca de 12 m^2 comparando-se as argilas pilarizada e pilarizada após passar pelo processo de purificação por flotação.

Tabela 3. Resultados de área superficial específica

Material	Área BET, m^2/g
Argila natural	63,32
Argila pilarizada	228,05
Argila pilarizada purificada	240,76

CONCLUSÕES

O surfactante catiônico BHTA foi o mais eficiente para a separação da mistura quartzo-argila, sendo que as melhores condições de separação são: concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L em pH = 6,0. O surfactante atua seletivamente como coletor para o quartzo. Pode-se propor, nesta concentração, um mecanismo de adsorção externa sobre o quartzo e interna por troca catiônica entre as lâminas de argila. Porém, certa quantidade de argila está flotando juntamente com o quartzo, indicando que o processo de adsorção-flotação deva ser otimizado. A pilarização da argila purificada foi realizada com sucesso, obtendo-se uma argila pilarizada livre de quartzo como impureza.

MATERIAL SUPLEMENTAR

No material suplementar, disponível gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, encontram-se as Figuras 1S e 2S. A Figura 1S mostra os difratogramas dos materiais flotado e não flotado com os surfactantes aniônico e não iônico. A Figura 2S mostra um esquema simplificado de adsorção do surfactante catiônico sobre a argila, que justifica sua separação do quartzo nas melhores condições de concentração.

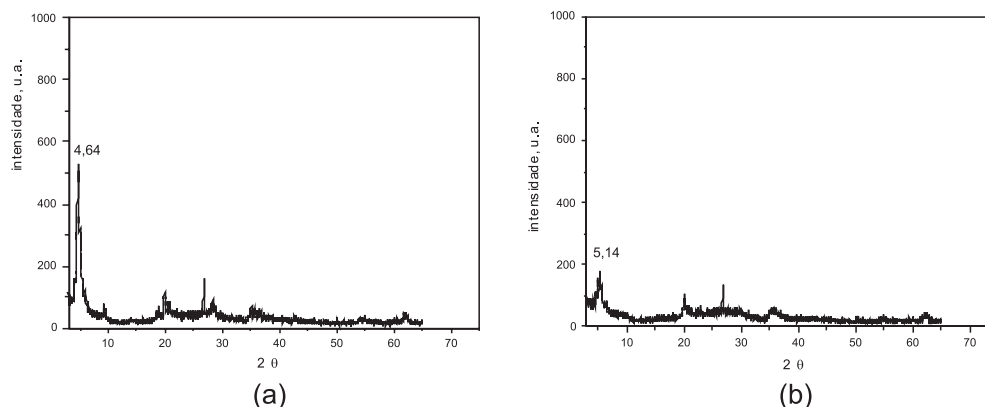


Figura 4. Difratogramas da argila: (a) pilarizada (purificada), (b) pilarizada calcinada (purificada)

AGRADECIMENTOS

À URI - Campus de Erechim.

REFERÊNCIAS

1. Humeres, E.; Debacher, N. A.; *Colloid Polym. Sci.* **2002**, *280*, 365.
2. Luna, F. J.; Schuchardt, U.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 104.
3. Yuhua, W.; Jianwei, R.; *J. Min. Process.* **2005**, *77*, 116.
4. Pergher, S. B. C.; Corma, A.; Fornes, V.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 649.
5. Atkin, R.; Craig, V. S. J.; Wanless, E. J.; Biggs, S.; *Adv. Colloid. Int. Sci.* **2003**, *103*, 219.
6. Paria, S.; Hanohar, C.; Khilar, K. C.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 3091.
7. Kaggwa, G. B.; Froebe, S.; Ralston, J.; Bremell, K.; *Langmuir* **2005**, *21*, 4695.
8. Schulz, J. C.; Warr, G. G.; *Langmuir* **2002**, *18*, 3191.
9. Paria, S.; Khilar, K. C.; *Adv. Colloid Int. Sci.* **2004**, *110*, 75.