

FLOTAÇÃO DA MISTURA ARGILA-QUARTZO COM OS SURFACTANTES DODECILSULFATO DE SÓDIO (DSS) E BROMETO DE HEXADECILTRIMETILAMÔNIO (BHTA)

Janaina Piasson¹, Christian Wittee¹, Sibeles B.C. Pergher¹, Fábio G. Penha¹
& Helio C. M. Lengler²

¹ URI – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus de Erechim.
Av. Sete de Setembro, 1621 – Centro – Erechim – RS – CEP.: 99700-000 . E-mail: fpenha @uri.com.br

² Colorminas Colorificio e Mineração S/A. Rod. SC 433 – Km 01 – Bairro Pres. Vargas, CEP 88820-000 – Içara - SC.

RESUMO

As argilas apresentam quartzo como impureza que pode diminuir sua eficiência para aplicação como catalisador. As partículas finas de argilas (100µm) podem ser purificadas por flotação. Neste trabalho foram usados os surfactantes catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (BHTA) e aniônico dodecilsulfato de sódio (DSS) como reagentes na separação do quartzo da argila. As flotações foram realizadas em tubo de Hallimond, com fluxo de ar comprimido de 1L/min., em pH 6,00 durante 10min., em água e na presença de diferentes concentrações dos surfactantes. A separação foi acompanhada por difração de raios-X (DRX) pela diminuição ou aumento dos picos referentes a argila e ao quartzo. Os resultados indicaram que ambos os surfactantes foram seletivos como coletores para o quartzo, embora esteja ocorrendo a flotação da argila juntamente com o quartzo. Porém, foi obtido argila pura no material não flotado. Observa-se uma melhora na separação com o aumento da concentração dos surfactantes. A seletividade pode ser explicada pela adsorção interna dos surfactantes sobre a argila e externa sobre o quartzo. O surfactante catiônico BHTA foi mais efetivo que o aniônico DSS na separação da mistura quartzo-argila devido ao processo de troca catiônica entre as lamelas de argila.

PALAVRAS-CHAVE: flotação, argila, quartzo, surfactantes

ABSTRACT

Clays minerals have quartz as impurity that can decrease its efficiency for application as catalyst. The fine particles of clays (100µm) can be purified by flotation. In this work were used the surfactants cationic hexadecyltrimethylammonium bromide (HTAB) and anionic sodium dodecylsulphate (SDS) as reagents in separation of mixture quartz-clay. The flotations were realized in Hallimond tube with flux of air comprised of 1L/min., at pH 6,00 during 10 min., in water and in presence of different concentrations of the surfactants. The separation was accompanied by x-ray diffraction (XDR) by decrease or increase of peaks regarding to clay and quartz. The results showed that both surfactants were selectives as collectors to quartz, although happened flotation of the clay together with quartz. However, it was obtained pure clay in the not floated material. It can be observed better separation with increased of surfactant concentration. The selectivity can be explain by internal adsorption of surfactants on clay and external on quartz. Cationic surfactant, HTAB, was more effective than anionic, SDS, in the separation of mixture quartz-clay due the cationic exchange process between the lamellas of the clay.

KEY WORDS: flotation, clay, quartz, surfactants

1. INTRODUÇÃO

Os minerais se encontram na natureza de maneira impura, e mesmo minerais sintetizados em laboratório raramente são puros. A flotação é uma técnica físico-química mais usada para purificação de partículas finas de minerais, na faixa de 100 μ m (Humeres e Debacher, 2002).

Argilas são aluminossilicatos que podem ter várias aplicações industriais como adsorventes e catalisadores (Luna e Schuchardt, 1999). 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 pura e que tenha melhor eficiência como catalisador.

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 o entendimento e otimização das condições ideais para a flotação (Atkin, R. et al., 2003; Paria, S., et al., 2005; Kaggwa, G.B.; et al., 2005; Schulz e Warr, 2002)

O objetivo do trabalho é separar a mistura quartzo-argila por flotação usando um surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (BHTA) e um aniônico dodecilsulfato de sódio (DSS).

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Caracterização da argila

A argila foi obtida da *Colorminas Colorifício e Mineração S/A (SC)*, e caracterizada por difração de raios-X (DRX), no laboratório da UFRGS, aparelho Diffraktometer modelo D5000 (Siemens), utilizando filtro de Ni e radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). O ponto isoeletrico da argila foi determinado deixando a argila em contato com soluções aquosas de NaCl nas concentrações de 0,1 e 0,01 mol/L em diferentes pHs, de 2,5 até 11,0. O pH foi ajustado por adições de HCl e NaOH 0,1 mol/L. A argila ficou em contato com as soluções sob agitação por um período de 24 h a 25 °C, onde foi determinado o pH inicial e final da solução.

2.2 Flotações

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

Após essa etapa de adsorção realizou-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 acompanhar as variações nos picos da argila e do quartzo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da argila por DRX e ponto isoeletrico

A **Figura 1** mostra o difratograma da argila onde os picos indicados são característicos da argila montmorilonita, $2\theta = 5,88$, apresentando quartzo como impureza, $2\theta = 26,7$.

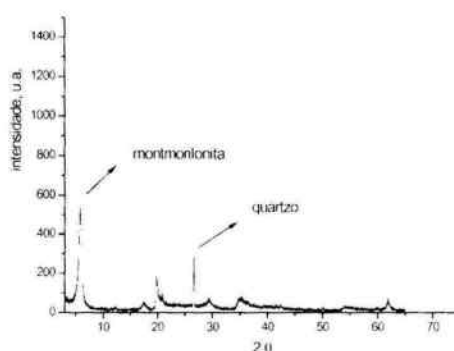


Figura 1: Difratograma da argila.

A **Figura 2** mostra o resultado obtido para a determinação do ponto isoelétrico da argila. O ponto isoelétrico foi de $\text{pH} = 6,50$, que é o ponto de inflexão do gráfico. Portanto, abaixo deste pH há o predomínio das cargas positivas e acima há o predomínio das cargas negativas sobre a superfície do mineral.

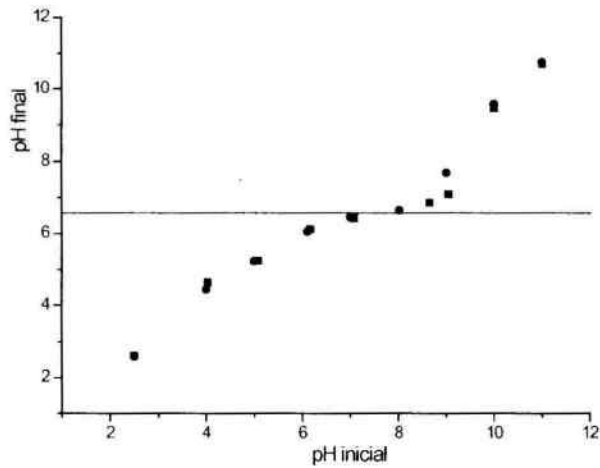
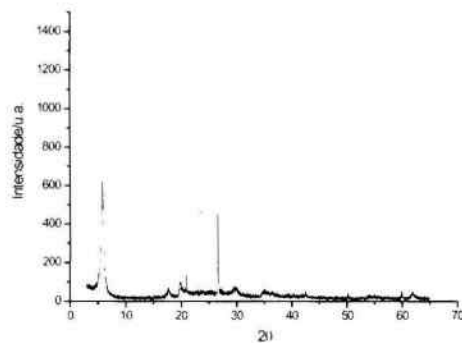


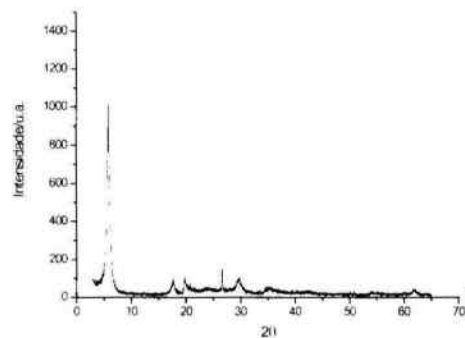
Figura 2: Ponto isoelétrico da argila: ■ concentração de $\text{NaCl} = 0,01 \text{ mol/L}$, ● concentração de $\text{NaCl} = 0,1 \text{ mol/L}$.

3.2 Flotações

Estudou-se primeiramente o efeito da concentração do surfactante aniônico DSS na flotação da argila. As flotações foram realizadas em água e na presença do DSS nas seguintes concentrações: $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. A seguir, na **Figura 3** tem-se o DRX da amostra de argila que flutou (**a**) e que não flutou (**b**) na concentração de DSS de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ que foi a concentração onde se obteve a melhor separação.



(a)



(b)

Figura 3: Difratogramas das argilas após a flotação com DSS na concentração de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$: (a) amostra que flutou; (b) amostra que não flutou.

A separação pode ser observada no DRX da amostra não flotada **(b)** onde tem-se quase o total desaparecimento do pico referente ao quartzo, $2\theta = 26,5$, e a presença de um intenso pico referente a argila. Portanto, houve uma tendência do quartzo em flotar e da argila em não flotar. Porém, no material flotado **(a)** ainda percebe-se o pico referente a argila indicando que uma certa quantidade de argila também está flotando juntamente com o quartzo. Este comportamento pode ser explicado pela adsorção do surfactante na superfície do quartzo tornando-a hidrofóbica. O surfactante também se adsorve sobre a argila, porém pelos resultados de flotação, deve estar ocorrendo preferencialmente uma adsorção na superfície interna da argila, já que se trata de um material lamelar e poroso, embora também esteja ocorrendo uma adsorção externa pois uma certa quantidade também está flotando. Um mecanismo simplificado para a adsorção está mostrado na **Figura 4 (a)** para o quartzo e **(b)** para a argila.

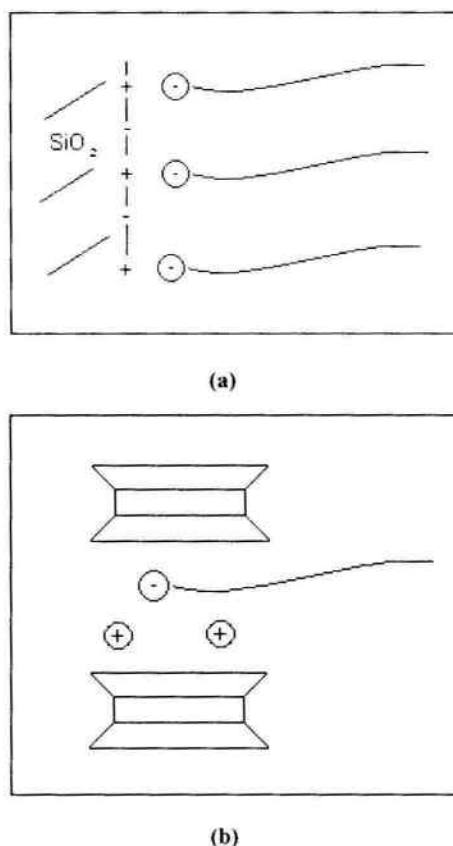


Figura 4: Mecanismo simplificado para adsorção do DSS: **(a)** quartzo; **(b)** argila.

As flotações com o surfactante catiônico BHTA foram realizadas nas seguintes concentrações: $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $4,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L. A **Figura 5** mostra o melhor resultado obtido na separação que foi na concentração de $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Em **(a)** tem-se o material flotado e em **(b)** o material não flotado. Como no caso do surfactante aniônico observa-se uma tendência para o quartzo em flotar e para a argila em não flotar, embora aqui também apareça o pico da argila juntamente com o do quartzo no material flotado. O BHTA também apresenta uma certa seletividade como coletor para o quartzo por adsorver-se sobre sua superfície externa. Porém, analisando as **Figuras 3 e 5** nota-se que o BHTA foi mais efetivo que o DSS pois o pico do quartzo é mais intenso no material flotado sugerindo uma melhor separação. Esta melhor efetividade do BHTA pode ser justificada pela sua preferência em se adsorver internamente por troca catiônica nas lâminas da argila. Um mecanismo semelhante ao da **Figura 4** pode ser proposto para o BHTA, neste caso por troca catiônica.

Os resultados com todas as concentrações dos surfactantes podem ser resumidos num gráfico de índice de separação em função da concentração dos surfactantes, **Figura 6**, onde o índice de separação, i , é a razão entre a intensidade do pico da argila ($2\theta = 5,88$) e a intensidade do pico do quartzo ($2\theta = 26,70$). Neste gráfico pode-se observar a tendência da melhor separação da mistura quartzo-argila com o aumento da concentração do surfactante.

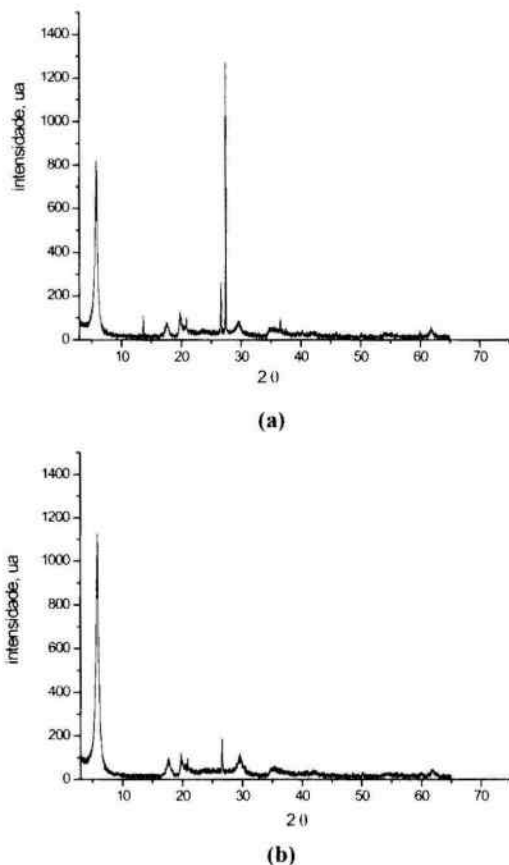


Figura 5: Difratogramas das argilas após a flotação com BHTA na concentração de $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L: (a) amostra que flutuou; (b) amostra que não flutuou.

Os resultados com todas as concentrações dos surfactantes podem ser resumidos num gráfico de índice de separação em função da concentração dos surfactantes, **Figura 6**, onde o índice de separação, i , é a razão entre a intensidade do pico da argila ($2\theta = 5,88$) e a intensidade do pico do quartzo ($2\theta = 26,70$). Neste gráfico pode-se observar a tendência da melhor separação da mistura quartzo-argila com o aumento da concentração do surfactante.

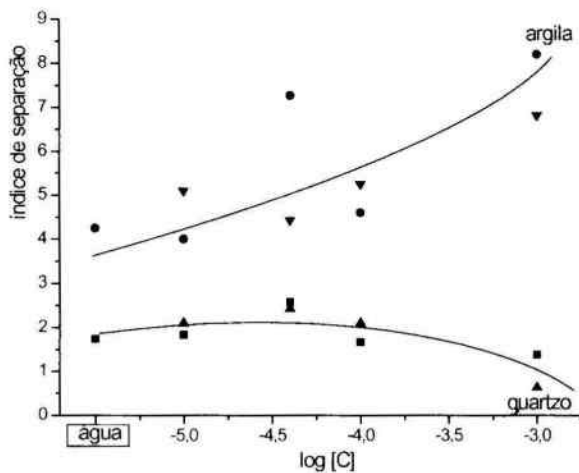


Figura 6: Índice de separação em função da concentração dos surfactantes:

■ DSS material flotado; ● DSS, material não flotado; ▲ BHTA, material flotado; ▼ BHTA, material não flotado.

4. CONCLUSÕES

Pelos estudos de flotação da argila com os surfactantes aniônico DSS e catiônico BHTA pode-se concluir que ambos os surfactantes mostraram seletividade como coletores para o quartzo, sendo que a separação é favorecida pelo aumento da concentração dos surfactantes. O surfactante catiônico BHCTA foi mais efetivo que o aniônico DSS na separação da mistura quarto-argila.

5. REFERÊNCIAS

- Atkin, R., et all. Mechanism of cationic surfactant adsorption at solid-aqueous interface. *Adv. Colloid. Int. Sci.*, p. 219-304, 2003.
- Humeres, E.; Debacher, N. A. Kinetics and mechanism of coal flotation. *Colloid Polym. Sci.*, 280, p. 365-371, 2002.
- Kaggawa, G.B., et all. Morphology of Adsorbed Polymers and Solid Surface Wettability, 21, p. 4695-4704, 2005.
- Luna, F. J.; Schuchardt, U. Argilas Pilarizadas – Uma Introdução. *Quím. Nova*, 22 (1), p. 104-109, 1999. Paria, S.; et all. Kinetics of adsorption of Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, p. 3091-3098, 2005.
- Schulz, J.C.; Warr, G.G. Adsorbed Layer Structure of Cationic and Anionic Surfactants on Mineral Oxide Surfaces, 18, p. 3191-3197, 2002.