

VARIAÇÃO DO POTENCIAL ZETA DE ANFIBÓLIOS NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE ÁCIDO OXÁLICO

D. F. Santos¹, P. R. M. Viana²

¹Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais

Av. Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte, MG,31270-901. e-mail: dayanesantoseq@gmail.com

²Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais

Av. Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte, MG,31270-901. e-mail: pviana@demin.ufmg.br

RESUMO

Os anfibólios são minerais constituídos por silicatos complexos de dupla cadeia de SiO_4 , contendo íons hidroxila e vários cátions metálicos como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , e outros. O aproveitamento de minérios de ferro contendo anfibólios em sua composição muitas vezes não é considerado pela indústria pois, a literatura sobre flotação desses minérios é bastante escassa e não há uma rota de processo consagrada para concentrar esse tipo de minério. Minérios de ferro portadores de anfibólios mostram na maioria das vezes um baixo rendimento no processo de flotação ou são considerados como estéreis durante a lavra. Alguns estudos utilizando ácido oxálico como agente modificador em testes de flotação com minérios de ferro contendo anfibólios apresentaram uma melhora significativa em termos de qualidade química do concentrado. Por ser um excelente agente complexante de íons metálicos, o ácido oxálico neutraliza a ação nociva dos anfibólios no processo, através da formação de complexos metálicos. Ele atua também reagindo com eventuais lamas compostas por óxidos de ferro, removendo-as da superfície do quartzo e liberando as partículas de quartzo para serem capturadas pelas bolhas de ar. O objetivo deste trabalho foi estudar anfibólios do grupo da tremolita através de testes de potencial zeta em faixa ampla de pH e na presença e ausência de ácido oxálico. Os resultados obtidos indicaram que o ponto isoelétrico dos anfibólios da série da tremolita analisados está entre 2 e 3. A presença do ácido oxálico alterou o potencial zeta dos minerais. A adsorção provocou o aumento da carga negativa desses minerais, indicando uma adsorção química na superfície de todos os anfibólios estudados.

PALAVRAS-CHAVE: anfibólios, potencial zeta, ácido oxálico.

1. INTRODUÇÃO

Dentre os minerais presentes em minérios de ferro estão os silicatos, os quais constituem a maior e mais importante classe de minerais da crosta terrestre. A unidade fundamental da estrutura dos silicatos é o grupo aniônico $(\text{SiO}_4)^{4-}$, no qual quatro átomos de oxigênio circundam um átomo de silício em um arranjo tetraédrico. Cada átomo de oxigênio pode se ligar a outro átomo de silício unindo-se a outros grupos tetraédricos. Assim, o compartilhamento de oxigênios pode ocorrer de diversas formas possíveis, resultando em diferentes arranjos estruturais e, portanto, em diferentes grupos de silicatos (Klein, 2002).

O grupo dos inossilicatos engloba silicatos nos quais os SiO_4 tetraédricos se unem para formar infinitas cadeias, simples ou duplas. Nos inossilicatos de cadeia simples, os piroxênios, cada tetraedro compartilha dois oxigênios e nos de cadeia dupla, os anfibólios, dois ou três oxigênios são compartilhados por cada tetraedro.

O nome anfibólio tem origem no grego (amfibolos, que significa ambíguo) e foi originalmente adotado pelo mineralogista e cristalógrafo francês René Just Haüy devido à grande variedade de composição desse grupo de minerais. Os anfibólios são constituídos por silicatos complexos de dupla cadeia de SiO_4 , contendo íons hidroxila e vários cátions metálicos como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , e outros. A unidade básica dos anfibólios é $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$ e pode ser vista na Figura 1 (Klein, 2002).

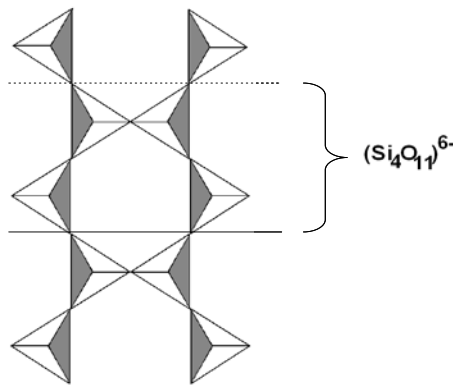


Figura 1: Unidade básica da estrutura dos anfibólios. (Adaptado de Klein, 2002).

Os anfibólios mais comuns podem ser divididos em séries, como mostrado na Tabela I.

Tabela I: Série de anfibólios mais comuns. (Adaptado de Leake *et al.*, 1997).

Anfibólios		Fórmula
	Antofilita	$(\text{Mg}, \text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Série da cummingtonita	Cummingtonita	$\text{Fe}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	Grunerita	$\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Série da Tremolita	Tremolita	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	Actinolita	$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	Hornblenda	$(\text{Ca}, \text{Na})_{2-3}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5\text{Si}_6(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Grupo dos anfibólios de sódio	Glaucofânio	$\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	Riebeckita	$\text{Na}_2\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

O aproveitamento de minérios de ferro anfíbolíticos, tanto pobres quanto ricos em ferro, muitas vezes não é considerado pela indústria. Isso pode acontecer por alguns motivos, dentre eles: alguns minérios são relativamente pobres em relação ao teor de ferro o que naturalmente dificulta a flotação; a literatura sobre flotação de minérios anfíbolíticos é bastante escassa e não há uma rota de processo consagrada para concentrar esse tipo de minério.

Com o objetivo de obter melhores resultados, Viana e Araujo (2007) realizaram um teste preliminar utilizando ácido oxálico como agente modificador no processo de flotação. Em termos de qualidade química do concentrado, os resultados apresentaram uma melhora significativa. Este ensaio preliminar foi muito importante, pois revelou o grande potencial do uso de ácido oxálico na flotação do minério de ferro anfíbolítico.

Os ácidos orgânicos são compostos de baixo peso molecular contendo um ou mais grupos carboxílicos -COOH. Esses grupos conferem uma carga negativa às moléculas dos ácidos e são responsáveis por diversas características desses compostos, dentre elas a capacidade de complexar cátions metálicos (Jones, 1998). O ácido oxálico ou etanodióico, de forma molecular $H_2C_2O_4$, é o mais simples ácido dicarboxílico (Figura 2). Comercialmente é encontrado na forma dihidratada ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$).

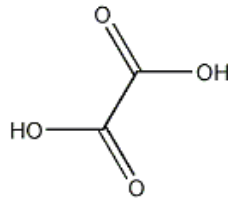


Figura 2: Fórmula estrutural do ácido oxálico.

O ácido oxálico é um excelente agente complexante de íons metálicos. Em um estudo sobre sua capacidade quelante, Tu *et al.* (2007) mostraram a importância do ácido oxálico na extração de K^+ de solos e minerais. Comparando-se com outros ácidos orgânicos, o ácido oxálico é o que possui a maior capacidade de complexar muitos íons metálicos (K^+ , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}) (Jones, 1998). Além dos cátions citados o ácido oxálico formam complexos também com outros cátions como o Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} (Viana, 2006).

De acordo com Tarasova *et al.* (2001) o ácido oxálico neutraliza a ação nociva dos anfíbolios no processo, por meio da formação de complexos de cálcio e magnésio. Ele atua também reagindo com eventuais lamas compostas por óxidos de ferro, removendo-as da superfície do quartzo e liberando as partículas de quartzo para serem capturadas pelas bolhas de ar.

O objetivo deste trabalho foi estudar anfíbolios do grupo da tremolita através de testes de potencial zeta em faixa ampla de pH e na presença e ausência de ácido oxálico.

2. MATERIAIS E METODOLOGIA

As medidas de potencial zeta foram realizadas no medidor modelo ZM3-D-G, Zeta Meter Systems 3.0+, por meio da técnica de microeletroforese. As principais partes do equipamento são: um dispositivo eletrônico que registra o potencial zeta das partículas, uma célula eletroforética e uma câmera de vídeo para captar imagens das partículas que são mostradas em um monitor.

Foram realizadas medidas de potencial zeta dos seguintes minerais: actinolita, ferro-actinolita, hornblenda, tremolita, hematita e quartzo. Cada suspensão foi preparada com uma concentração de

sólidos de aproximadamente 200 mgL^{-1} . O pH foi ajustado com soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH). O eletrólito indiferente utilizado foi o cloreto de potássio (KCl) numa concentração de $1.10^{-3} \text{ M (mol.L}^{-1})$. Nos testes foi analisada a variação do potencial zeta em uma ampla faixa de pH, na presença e na ausência de ácido oxálico 1.10^{-3} M , para cada anfibólio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os testes de variação do potencial zeta em função do pH foram realizados na presença e ausência de ácido oxálico. O objetivo foi analisar a influência do ácido oxálico no potencial zeta dos minerais.

A Figura 3 apresenta os resultados obtidos para o potencial zeta da actinolita em ampla faixa de pH.

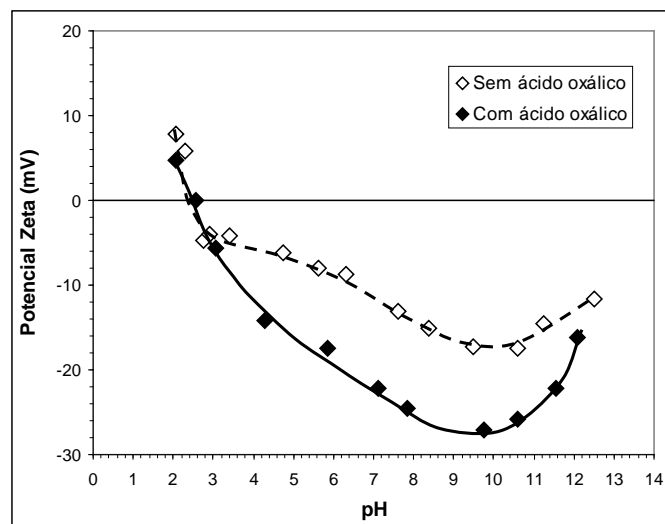


Figura 3: Variação do potencial zeta com o pH na presença e ausência de ácido oxálico 1.10^{-3} M para a actinolita.

Verifica-se que o ponto isoelétrico (PIE) desse mineral encontra-se próximo ao pH 2,2. Após o PIE, a carga negativa cresce atingindo um valor máximo de $-17,4 \text{ mV}$, em pH próximo de 10. Na presença do ácido oxálico, a curva não se altera até o pH igual a 3. Em seguida, a carga negativa das partículas cresce significativamente até atingir o maior valor ($-27,1 \text{ mV}$) em pH próximo de 10.

Este fato indica a adsorção de natureza química do ácido oxálico na superfície da actinolita, provavelmente levando a formação de oxalato de cálcio ou magnésio na superfície.

Os resultados obtidos para a ferro-actinolita estão apresentados na Figura 4.

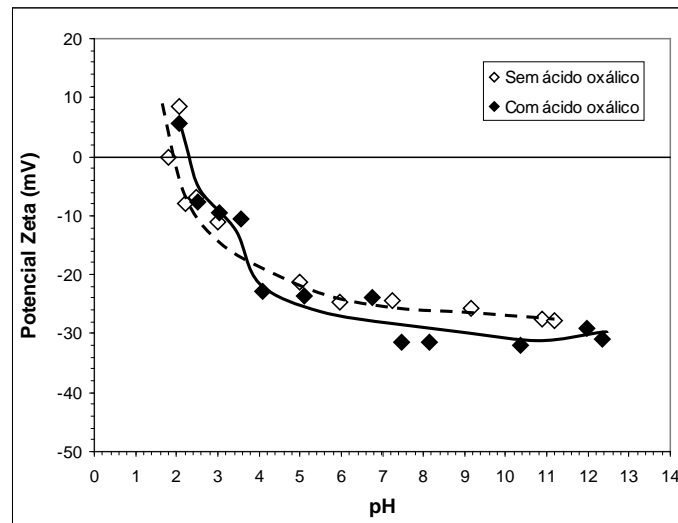


Figura 4: Variação do potencial zeta com o pH na presença e ausência de ácido oxálico $1.10^{-3}M$ para a ferro-actinolita.

Pode-se observar que o ponto isoelétrico desse mineral encontra-se próximo ao pH 2. A presença do ácido oxálico leva a uma pequena variação do potencial zeta da ferro-actinolita se comparado aos resultados obtidos para a actinolita. Após o PIE, as partículas, carregadas negativamente, atingem um valor máximo em torno de -30 mV, em pH = 7, permanecendo assim até pH = 12. A pequena influência do ácido oxálico no potencial zeta da ferro-actinolita está provavelmente associada à química da estrutura cristalina, devido à maior presença do cátion Fe na estrutura.

A hornblenda apresenta ponto isoelétrico próximo ao pH 2,5. A curva de potencial zeta, mostrada a seguir na Figura 5, segue um comportamento semelhante aos minerais discutidos anteriormente.

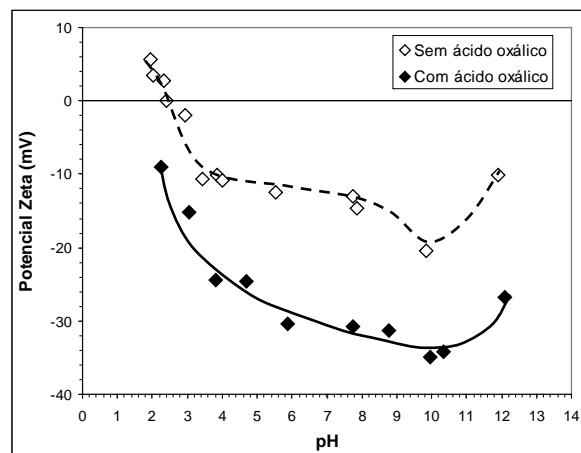


Figura 5: Variação do potencial zeta com o pH na presença e ausência de ácido oxálico $1.10^{-3}M$ para a hornblenda.

Em pH = 10, as partículas atingem seu valor negativo máximo igual a -20,4 mV. Na presença do ácido oxálico, a curva se desloca totalmente para baixo e, em toda a faixa de pH analisada, as partículas estão carregadas negativamente atingindo um valor máximo negativo de -35 mV em pH = 10.

A forte adsorção do ácido oxálico, comparativamente aos outros anfibólios, deve-se à adsorção química condicionada pela química da estrutura cristalina da hornblenda, que é portadora de um número muito maior de cátions tanto monovalentes quanto di e trivalentes, facilitando a formação mais intensa de sais com o ácido oxálico.

A curva de potencial zeta da tremolita, na Figura 6, apresenta o mesmo comportamento das curvas dos anfibólios analisados. Seu ponto isoelétrico encontra-se próximo ao pH 2,1. As partículas atingem um valor negativo máximo de -18 mV, em um patamar entre pH = 7 e pH 10.

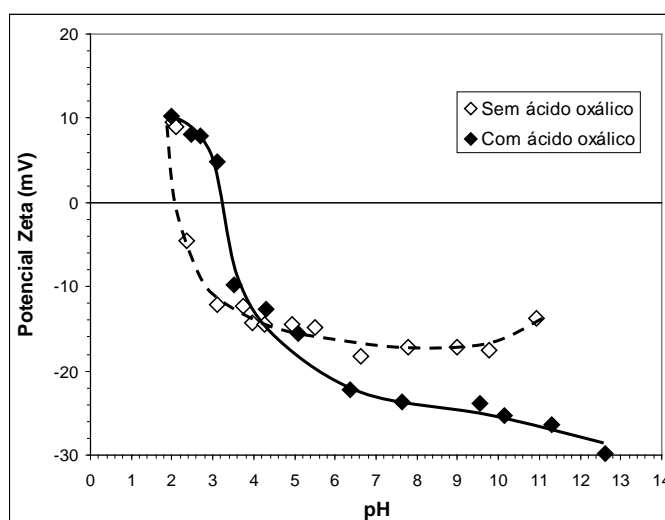


Figura 6: Variação do potencial zeta com o pH na presença e ausência de ácido oxálico 1.10^{-3} M para a tremolita.

Na presença do ácido oxálico, o ponto isoelétrico aumenta um pouco, aproximando-se de 3. A carga negativa das partículas de tremolita aumenta e atinge um máximo de -30 mV, no maior valor de pH testado (pH = 12,6).

Os resultados obtidos indicam que o ponto isoelétrico dos anfibólios da série da tremolita analisados está entre 2 e 3. As curvas de potencial zeta têm um comportamento bastante semelhante, como pode ser facilmente visualizado na Figura 7.

A presença do ácido oxálico alterou o potencial zeta dos minerais. Portanto, pode-se afirmar que ocorreu uma interação entre esse ácido e a superfície dos anfibólios. A adsorção provocou o aumento da carga negativa desses minerais, principalmente da hornblenda (Figura 8), indicando uma adsorção química na superfície de todos os anfibólios estudados.

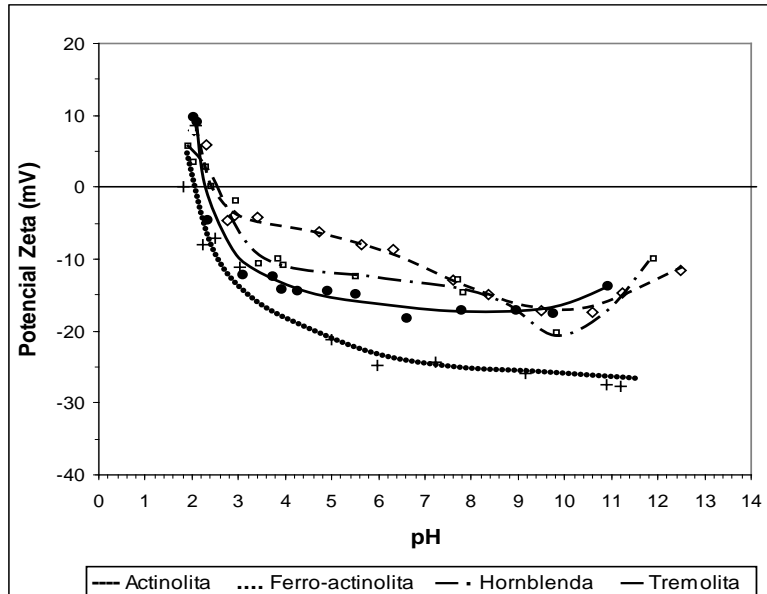


Figura 7: Variação do potencial zeta com o pH para os anfibólios.

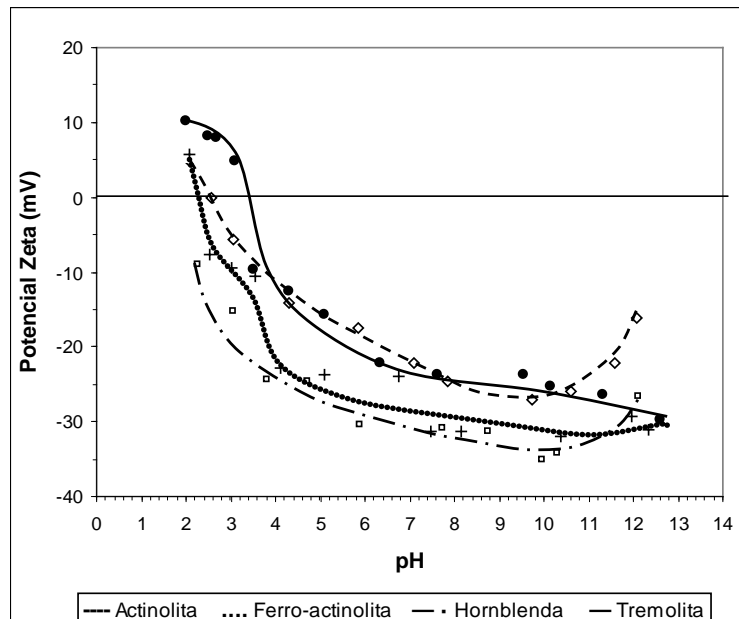


Figura 8: Variação do potencial zeta com o pH na presença de ácido oxálico $1.10^{-3} M$.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos na realização da pesquisa as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

Os anfibólios analisados, actinolita, ferro-actinolita, hornblenda e tremolita, possuem ponto isoelétrico (PIE) em valores mais baixos de pH, mais precisamente entre pH 2 e 3.

Os testes de potencial zeta mostraram que o ácido oxálico interage com os anfibólios, aumentando a carga negativa dos minerais, principalmente da hornblenda que possui maior número de cátions metálicos em sua estrutura cristalina.

Os resultados obtidos na presente pesquisa são uma contribuição ao conhecimento, visto que a literatura sobre flotação de anfibólios é bastante escassa. Além disso, os resultados são promissores para a flotação de minérios de ferro portadores de anfibólios da série da tremolita.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Jones, D. L. Organic acids in the rhizosphere – a critical review. *Plant and soil*, Netherlands, 205, p. 25-44, 1998.

Klein, C. *Mineral Science*. 22nd ed. USA. John Wiley & Sons, Inc. 2002. 641 páginas.

Leake, B. E. *et al.* Nomenclature of amphiboles: Report of the subcommittee on amphiboles of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names. *The Canadian Mineralogist*, Quebec, Canada, Vol. 35, pp. 219-246, 1997.

Tarasova, Q.; Dudene, A.W.L. e Pilurzu, S. Glass sand processing by oxalic acid leaching and photocatalytic effluent treatment. *Minerals Engineering*, Cape Town, vol. 14, n. 6, p. 639-646, 2001.

TU Shu-Xin ; GUO Zhi-Fen e SUN Jin-He. Effect of oxalic acid on potassium release from typical Chinese soils and minerals. *Pedosphere*, China, 17(4), p. 457-466, 2007.

Viana, P. R. M. *Flotação de espodumênio, microlina, muscovita e quartzo com coletores aniônicos, catiônicos, anfotéricos e mistura de coletores*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2006. 186p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

Viana, P. R. M. e Araujo, A. C. 2007. Relatório interno. Belo Horizonte: Fundação Cristiano Otoni, 2007.