

DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ZETA DO MINERAL BERILO NA AUSÊNCIA/PRESENÇA DE CÂTIÕES METÁLICOS

Maurício Leonardo Torem (1)
 Antônio Eduardo Clark Peres (2)
 Rupen Adamian (3)
 Alberto da Costa Maia Junior (4)

RESUMO

Foi estudado o potencial zeta do mineral berilo pré-tratado com HCl e com HCl e HF na presença de eletrólito indiferente. O pré-tratamento com HCl deslocou o ponto isoelétrico (PIE), em relação ao PIE do berilo não tratado (pH=2,7), para um valor próximo de pH=2,3, enquanto que o pré-tratamento com HCl e HF conduziu a um PIE em torno de 3,7. A presença dos cátions metálicos Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} no sistema influenciaram nitidamente o potencial zeta do berilo, independentemente do tipo de pré-tratamento.

ABSTRACT

This paper shows an investigation on the zeta potential of beryl. Zeta potential determinations have shown that the isoelectric point (IEP) of beryl is around pH=2.7. The pretreatment of beryl with HCl displaced the IEP to a value of about pH=2.3, while the HCl and HF pretreated beryl reached an IEP close to pH=3.7. The presence of the metallic cations Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} in the system strongly affected the mineral surface potential for both pretreatments.

- (1) Engenheiro Metalurgista, M.Sc., D.Sc., Professor Assistente do DCMM - PUC/RJ
- (2) Engenheiro Metalurgista, Ph.D., Chefe do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG
- (3) Engenheiro Metalurgista, Professor Titular da EEUPRJ e da COPPE/UFRJ
- (4) Engenheiro Metalurgista da Alcobre Metalmecânica S/A

1) INTRODUÇÃO

É sabido que a presença de cátions metálicos na polpa de flotação, originados de dissolução de um mineral ou da dureza da água, em quantidades mínimas (da ordem de $10^{-4}M$), pode provocar grandes alterações na flotabilidade de um mineral, comprometendo a seletividade do processo. No caso de minérios de berílio, os íons Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} podem apresentar-se em concentrações significativas na polpa, afetando a recuperação e a qualidade dos concentrados obtidos a partir desses minérios.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo desses cátions face às suas possíveis influências no potencial zeta do mineral berilo previamente tratado com HCl e com HCl e HF.

2) REVISÃO DA LITERATURA

O estudo da mobilidade eletroforética de oxi-minerais tem sido amplamente pesquisado com o objetivo de determinar seus pontos isoelétricos, bem como, verificar o efeito de pré-tratamento superficiais, da composição química do mineral e da presença de cátions metálicos em solução aquosa sobre o potencial zeta.

Kulkarni e Somasundaran [1] mostraram que as propriedades electrocinéticas do quartzo são bastante influenciadas pelo tipo de pré-tratamento superficial aplicado.

Smith e Trivardi [2] mostraram que o envelhecimento ("aging") de oxi-minerais, em água, altera o valor do ponto de carga zero destes.

Fuerstenau [3] concluiu que a presença de cátions metálicos na polpa afeta as propriedades electrocinéticas, alterando significativamente as curvas de potencial zeta de um dado oxi-mineral.

3; MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Mineral

A amostra de berilo utilizada para os estudos de potenci_{al} zeta, foram provenientes da região de Araçuaí-MG. A caracte_{ri}zação por difração de raios-X e análise química por via ú_mida indicou pureza elevada do mineral (11,50% BeO). Após fragmentação e classi_ficação granulométrica, obteve-se a fração -200+325 malhas (Tyler). Em etapa seguinte, foram separadas três alíquotas da fração granulo_métrica, as quais, de acordo com o tratamento superficial recebido, foram assim denominadas.

- a) berilo não tratado
- b) berilo pré-tratado com HCl
- c) berilo pré-tratado com HCl e HF

O pré-tratamento consistiu na lavagem do mineral com HCl concentrado, a frio, na razão de 20 ml/g de berilo durante 30 minu_tos num bôcher de vidro, utilizando-se um agitador magnético. Em seguida, executou-se lavagem exaustiva do mineral com água destilada e deionizada. Em seguida, a amostra foi secada em estufa a 60^oC, até obter-se peso constante. Da amostra pré-tratada com HCl, reti_rou-se uma alíquota que foi tratada com HF concentrado segundo pro_cedimento semelhante ao descrito para o tratamento com HCl.

Reagentes

Ácido clorídrico e hidróxido de potássio de pureza analí_tica foram utilizados para o controle do pH. Como eletrólito indi_ferente foi empregado o cloreto de potássio (KCl) e, no estudo de influência de cátions metálicos no potencial zeta, foram utiliza_dos os cloretos férrico ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), de cálcio ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$), do magnésio ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) e de alumínio ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$), todos de pureza analítica.

No caso específico do pré-tratamento do berílio, ácidos clorídrico e fluorídrico foram utilizados, todos de pureza analítica.

Água destilada e deionizada foi utilizada no preparo de todas as soluções. Solução sulfocrômica foi empregada na lavagem de toda a vidraria.

Método Experimental

O levantamento de curvas de potencial zeta versus pH foi realizado utilizando-se os seguintes equipamentos: célula micro-eletroforética em montagem segundo célula plana com eletrodos de paládio, pHmetro, agitador magnético e termômetro avulso. Todas as medidas foram realizadas a temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. A metodologia experimental é descrita em detalhe por Torem [4].

4) RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados das medidas de potencial zeta em função do pH na presença de solução 10^{-3}M de KCl para o mineral não tratado ou submetido aos pré-tratamentos com KCl e com HCl e HF. Verifica-se que o valor de ponto isocelétrico (PIE) do mineral não tratado encontra-se em torno do pH 2,7. Para valores de pH abaixo de 2,7 são observados potenciais positivos e para valores de pH maiores que 2,7 potenciais negativos. Este comportamento está em concordância com os resultados apresentados por Manser [5], Fuerstenau et alii [5] e Deju e Bhappu [7].

Em relação aos dois pré-tratamentos realizados, verifica-se que estes têm efeitos contrários no deslocamento do PIE do mineral. O pré-tratamento com HCl deslocou a curva de potencial zeta para a esquerda conduzindo a um novo valor de PIE correspondente a um pH em torno de 2,3. Este comportamento se deve ao fato que o pré-tratamento com HCl tende a remover preferencialmente sítios alumínio e/ou berílio da superfície, deixando-a semelhante à do quart

zo. De maneira oposta, o pré-tratamento com HF deslocou o PIE do mineral para um valor de pH em torno de 3,7. Observa-se, ainda, que a curva como um todo não foi deslocada para a direita. Para valores de pH inferiores a 4,5, os potenciais assumiram valores mais positivos e, para valores superiores a 4,5, os potenciais se tornaram mais negativos com tendência a se estabilizarem em níveis equivalentes ao da curva do mineral não tratado. O pré-tratamento com HF tende a remover preferencialmente sítios silício da superfície, aumentando do ponto de vista relativo o número de sítios alumínio e berílio. Este fato pode justificar o deslocamento do PIE para um valor de pH mais elevado.

Em valor absoluto, os potenciais tendem a aumentar com o afastamento do ponto isoeletrico indicando assim que os íons H^+ e OH^- são determinadores de potencial para o berilo, independentemente do tipo de pré-tratamento. Esta observação está de acordo com os trabalhos realizados por Parks [8] sobre o comportamento eletrocinético de óxidos e silicatos.

A Figura 2 apresenta as curvas de potencial zeta em função do pH obtidas para o mineral berilo pré-tratado com HCl e com HCl e HF na presença de $10^{-4}M$ de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Verifica-se que o potencial zeta se anulou num valor de pE em torno de 6,8 a 6,9 independentemente do tipo de pré-tratamento. Observa-se ainda que, a partir de pH=8,0, ambas as curvas se estabilizam num patamar de potencial da ordem de -50 mV e -63 mV, respectivamente, para o mineral pré-tratado com HCl e HF e pré-tratado somente com HCl. A reversão do potencial zeta para o pH entre 6,8 e 6,9, bem como a existência de potenciais positivos para valores de pH compreendidos entre 4,5 e 6,9, não pode ser atribuída a adsorção de hidroxocomplexos de Fe^{3+} positivamente carregados, uma vez que, nesta faixa de pH, a concentração destas espécies é desprezível

vel conforme mostra o diagrama de distribuição para o Fe^{3+} (Figura 3). Verificou-se ainda que, em valores de pH acima de 6,7, ocorreu coagulação das partículas no interior da célula microeletrolítica, fato este que dificultou a avaliação do potencial zeta. Segundo Langwiler et alii [apud 9], o PIE do hidróxido férrico amorfo, $Fe(OH)_3(s)$, corresponde a um valor de pH em torno de 6,7. Para valores de pH inferiores, as partículas são positivamente carregadas e, acima de 6,7, são negativas, estabilizando-se num patamar negativo, acima do pH=8. Desta forma, os fenômenos observados para o berilo devem estar relacionados à precipitação do hidróxido férrico amorfo positivamente carregado. A adsorção dessa espécie na superfície do mineral pode ocorrer devido à colisão entre ambos e às ligações de hidrogênio entre os radicais oxidrila do hidróxido e os grupos Si-OH na superfície mineral. Os potenciais positivos, verificados em valores de pH abaixo de 4,5, podem estar relacionados a presença dos hidróxo-complexos $Fe(OH)^{2-}$ e $Fe(OH)_2^+$ adsorvidos especificamente na superfície mineral. Fenômenos semelhantes foram observados por Kuznetsov et alii [6] e Mackenzie [9] em estudos eletrocinéticos realizados para alguns oxi-minerais em presença de espécies Fe^{3+} .

A Figura 4 apresenta as curvas de potencial zeta em função do pH, obtidas, para o mineral berilo pré-tratado com HCl e para o resíduo mineral pré-tratado com HCl e HF na presença de $10^{-4}M$ de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Verifica-se que o potencial zeta se anula nos valores de pH em torno de 7 e 7,5, respectivamente, para o berilo pré-tratado com HCl e HF e pré-tratado com HCl. Ainda, para valores de pH inferiores aos citados, o potencial é positivo. Entre os valores de pH entre 4,0 e 6,2, para ambas as curvas, observa-se um ponto de máximo no potencial zeta (+50 mV para o berilo pré-tratado com HCl e +66 mV para o berilo pré-tratado com HCl/HF). Para valores de pH inferiores a 5,0, o potencial decresce significativamente, porém nag

tendo-se ainda positivo. Para valores de pH superiores a 7,0 e 7,5, o potencial se apresenta negativo com tendência a estabilizar-se num valor da ordem de -60 mV. De maneira semelhante ao cátion Fe^{3+} , a reversão do potencial zeta nos valores citados não pode ser atribuída somente à adsorção de hidróxo-complexos de Al^{3+} positivamente carregados, conforme mostra o diagrama de distribuição para o Al^{3+} (Figura 5) na faixa de pH analisada. Entretanto, observa-se que os pontos de máximo das duas curvas ocorrem na região de pH correspondente à predominância dos dois primeiros hidróxo complexos de alumínio, $AlOH^{2+}$ e $Al(OH)_2^+$. A partir de pH=6, a espécie predominante é o hidróxido de alumínio. Considerando que o PZC do óxido hidratado de alumínio se encontra, segundo Parks [apud 3], entre pH=7,8 e pH=8,8, a co-adsorção dessa espécie na superfície mineral pode ser a responsável pela manutenção de potenciais positivos até os valores de pH de 7,0 e 7,5. Este comportamento também foi observado por Fuerstenau [10], quando da avaliação do potencial zeta no mineral quartzo na presença de $10^{-4}M$ de Al^{3+} , e por Ananthapadmanabhan et alii [11].

A Figura 6 apresenta as curvas de potencial zeta em função do pH, obtidas para o mineral berilo pré-tratado superficialmente com HCl e com HCl e H_2O_2 na presença de $10^{-4}M$ de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. A análise das curvas indica que o potencial zeta se anulou, respectivamente, em valores de pH em torno de 3,0 e 3,8. Estas anulações estão relacionadas à ação dos íons determinadores de potencial H^+ e OH^- , sendo semelhantes às obtidas na presença de eletrólito indiferente (Figura 1). A partir daqueles valores de pH até 10,8, as curvas de potencial zeta na presença de espécies Ca^{2+} tomam valores menos negativos, em comparação com os observados na Figura 1. Esta observação pode ser relacionada à limitada adsorção na superfície mineral da espécie predominante (cátions Ca^{2+}) na faixa de pH consi-

derada. A partir de $\text{pH}=10,8$, as curvas apresentam ligeira tendência à elevação do potencial zeta. Entretanto, uma possível reversão do potencial, decorrente da predominância do hidróxido-complexo de cálcio, CaOH^+ (Figura 7), e que poderia adsorver-se na superfície mineral, não foi verificada. Este fato pode estar relacionado à dificuldade na determinação do potencial zeta em valores extremos de pH , quando, no caso, houve a formação e adsorção de bolhas nos eletrodos de paládio.

A Figura 8 mostra as curvas de potencial zeta em função do pH , obtidas para o mineral pré-tratado com HCl e para o mineral pré-tratado com HCl e HF , na presença de 10^{-4}M de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Verifica-se que, no caso do berilo pré-tratado com HCl , o potencial zeta se anulou em dois valores de pH , respectivamente em torno de 2,2 e 10,8, enquanto que o potencial zeta do berilo pré-tratado com HCl e HF se anulou em três pontos, respectivamente em pH em torno de 3,7, 10,7 e 11,5. Observa-se ainda que, na faixa de pH entre 4,2 e 10,3. O potencial zeta se apresenta negativo e razoavelmente estabilizado em -36 mV para o berilo pré-tratado com HCl e -25 mV para o berilo pré-tratado com HCl e HF ; este fato pode ser relacionado à baixa adsorção da espécie Mg^{2+} , predominante na citada faixa de pH (Figura 9).

Em relação à primeira reversão de carga, constata-se que, para os dois pré-tratamentos, os íons H^+ e OH^- são os determinantes de potencial, uma vez que este se anulou praticamente no mesmo ponto encontrado para as curvas do berilo pré-tratado com HCl ou com HCl e HF , na presença de eletrólito indiferente (Figura 3).

A análise comparativa entre as Figuras 8 e 9, notadamente na faixa de pH entre 10 e 12, sugere que a segunda reversão de carga observada pode ser resultado da adsorção da espécie MgOH^+ seguida da heterocoagulação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na superfície mineral. Segundo

Parks [apud 12], o PCZ do $Mg(OH)_2$ se encontra em valores de pH entre 12 e 13. A análise do diagrama de distribuição de espécies para o Mg^{2+} (Figura V.9) indica que a concentração máxima de hidróxido-complexo de magnésio ($10^{-5}M$) ocorre em torno de $pH=10,4$; a partir de $pH=10,5$, a espécie $Mg(OH)_2$ passa a ser predominante em relação à espécie $MgOH^+$. De acordo com a Figura 1, o potencial zeta do berilo pré-tratado com HCl ou com HCl e HF apresenta-se bastante negativo na faixa de pH considerada. Como o PCZ da espécie $Mg(OH)_2$ está na faixa de pH entre 12 e 13, o potencial zeta do hidróxido é positivo para valores de pH abaixo da faixa citada e negativo para valores superiores do pH. Desta forma, pode estar ocorrendo precipitação de $Mg(OH)_2$, na forma coloidal, positivamente carregado, na superfície do mineral berilo devido à atração eletrostática.

A terceira reversão de potencial observada para o berilo pré-tratado com HCl e HF no pH em torno de 11,5 deve estar relacionada ao PCZ do hidróxido de magnésio adsorvido na superfície do mineral. Em relação ao berilo pré-tratado com HCl, não foi observada a terceira reversão de potencial. Este fato pode estar relacionado a uma adsorção mais intensa de hidróxido na superfície do mineral; desta forma a reversão do potencial zeta dar-se-ia num valor mais elevado de pH. Entretanto, não foi possível avaliá-lo, uma vez que o meio já era fortemente alcalino com aparecimento de pequenos flocos do mineral dentro da célula microeletroferétrica, bem como ocorria a formação de muitas bolhas adsorvidas nos eletrodos de paládio, impedindo a determinação de qualquer potencial.

O comportamento observado do mineral berilo na presença do cátion Mg^{2+} é bastante semelhante ao observado por Fuerstenau [10] e Krishnan e Iwasaki [12] para o sistema quartzo/magnésio, mostrando que o precipitado ($Mg(OH)_2$) heterocoagulado na superfície mineral altera significativamente os níveis de potencial zeta obti

dos na faixa de pH entre 10 e 12,5

5) CONCLUSÕES

O mineral berilo não tratado apresenta um ponto isoeletrico, PIE, em torno de $\text{pH}=2,7$. O pré-tratamento com HCl deslocou o PIE do mineral para um valor em torno de $\text{pH}=2,3$, enquanto o pré-tratamento com HCl e HF conduziu a um PIE em torno de $\text{pH}=3,7$. Nas três situações, os íons H^+ e OH^- são determinadores de potencial.

A presença dos cátions metálicos Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} influencia nitidamente o potencial zeta do berilo independentemente do tipo de pré-tratamento. No caso particular do cátion Fe^{3+} , a reversão do potencial está associado à heterocoagulação do hidróxido férrico. Esta conclusão pode ser aplicada para os cátions Al^{3+} e Mg^{2+} (no caso, a terceira reversão para o berilo pré-tratado com HCl e HF). O potencial zeta não é revertido devido à presença do cátion Ca^{2+} .

Agradecimentos

Os autores agradecem à FINEP, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Bibliografia

- 01 - Kulkarni, R.D.; Somasundaram, P., Effect of Pretreatment on Electrokinetic Properties of Quartz, Int. Journal Mineral Processing, 4, 1977: 89-98
- 02 - Smith, R.W.; Trivardi, N., Variation of Point of Zero Charge of Oxide Minerals as a Function of Aging Time in Water, Trans. AIME, 255, 1974: 69-74
- 03 - Fuerstenau, D.W.; Fuerstenau, M.C., The Flotation of Oxide and Silicate Minerals. In: King, R.P., Principles of Flotation, Johannesburg, South African Inst. Mining Metall., 1982: 109-158
- 04 - Torem, M.L., Mecanismos de Flotação de Berilo, Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 1989, 205 p.
- 05 - Manser, R.M., Handbook of Silicate Flotation, Warren Spring Laboratory, 1975, 205 p.

- 06 - Fuerstenau, M.C.; Rice, D.A.; Elgillani, D.A.; Atak, S.; Bhappu, R.B.; The Role of Iron in the Flotation of Some Silicates, Trans. AIME, 225, 1966: 321-328
- 07 - Deju, R.A.; Bhappu, R.B., A Modified Electrophoresis Apparatus, Trans. AIME, 235, 1966: 88-90
- 08 - Parks, G.A., Adsorption in the Marine Environment, In: Riley, J.P.; Skirrow, G., Chemical Oceanography, London Academic Press, 1975: 241-308
- 09 - Mackenzie, J.M.W., Zeta Potential of Quartz in the Presence of Ferric Iron, Trans. AIME, 235, 1966: 82-88
- 10 - Fuerstenau, M.C., Role of Metal Ion Hydrolysis in Oxide and Silicate Flotation Systems, In: Somasundaran P.; Grieves, R. B., Advances in Interfacial Phenomena of Particulate Solution Gas System; Applications to Flotation Research, New York, AIChE, 1975: 16-23
- 11 - Ananthapadmanabhan, K.P., Somasundaran, P., Surface Precipitation of Surfactants and Inorganics on Mineral Solids and its Role in Adsorption and Flotation, Colloids and Surfaces, 13, 1985: 151-167
- 12 - Krishnan, S.V.; Iwasaki, I., Heterocoagulation versus Surface Precipitation in Quartz - $Mg(OH)_2$ System, Pre-print for Presentation at the SNE-AIME Annual Meeting, 1983, 8 p.

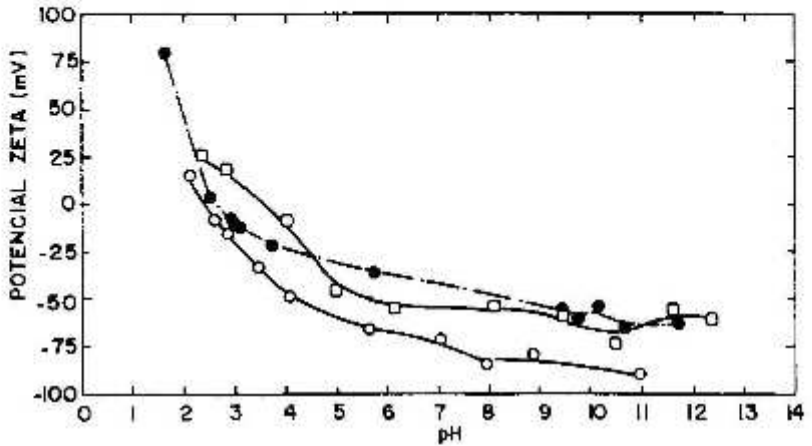


Figura 1 - Variação do potencial zeta em função do pH na presença de eletrólito indiferente para o mineral berilo (● não tratado, ○ pré-tratado com HCl, □ pré-tratado com HCl e HF)

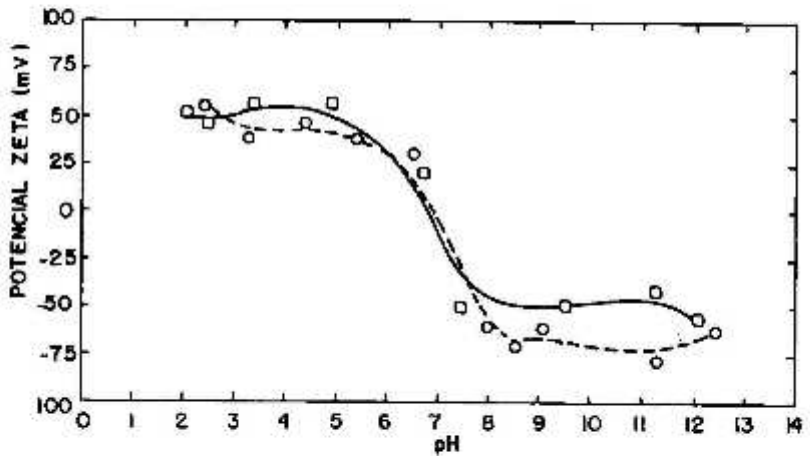


Figura 2 - Variação do potencial zeta em função do pH na presença de $10^{-4}M$ de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ para o mineral berilo (○ pré-tratado com HCl, □ pré-tratado com HCl e HF)

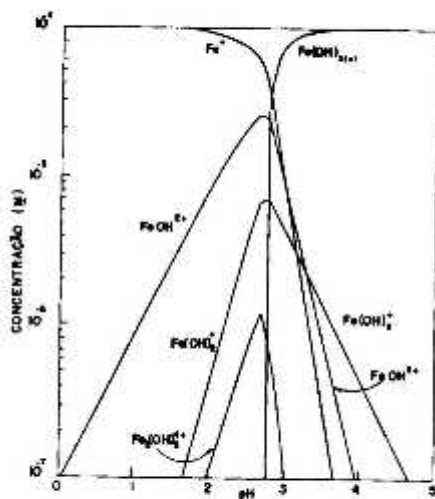


Figura 3 - Diagrama de distribuição de espécies para o ferro Fe^{3+} Concentração de $10^{-4}M$ de $FeCl_3$ [3]

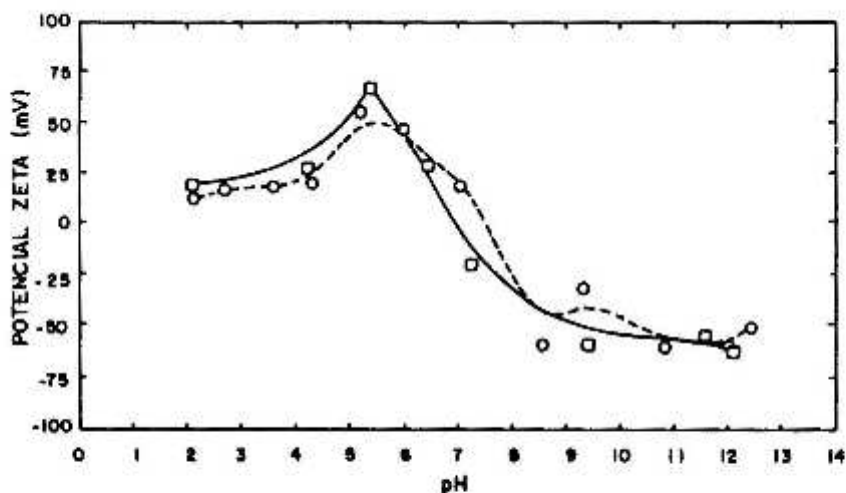


Figura 4 - Variação do potencial zeta em função do pH na presença de $10^{-4}M$ de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ para o mineral berilo (O pré-tratado com HCl, □ pré-tratado com HCl e HF)

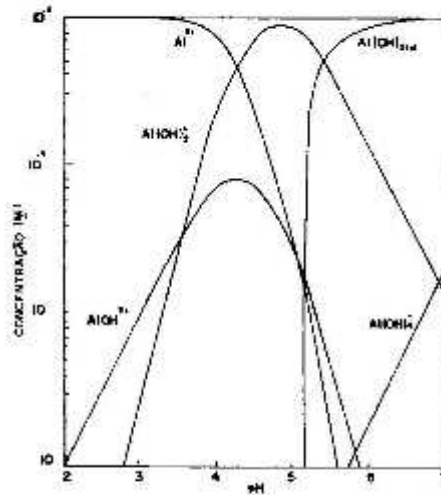


Figura 5 - Diagrama de distribuição de espécies para o Al^{3+} . Concentração de 10^{-4}M de AlCl_3 [3]

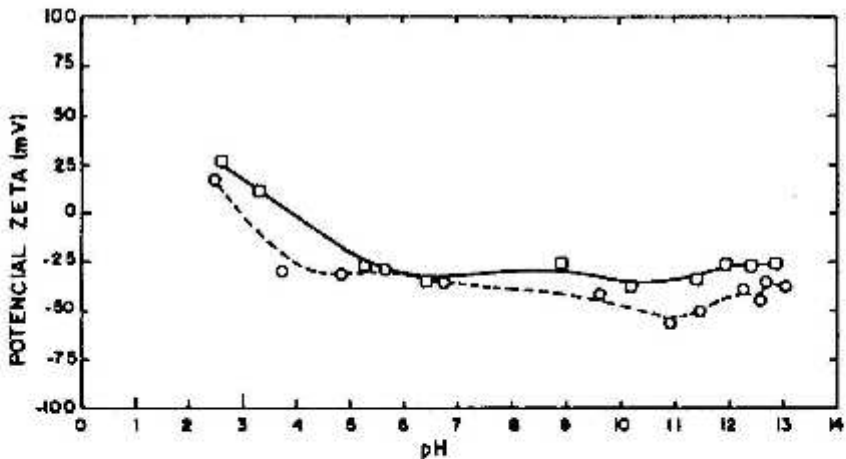


Figura 6 - Variação do potencial zeta em função do pH na presença de 10^{-4}M de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para o mineral berilo (pré-tratado com HCl, pré-tratado com HCl e HF)

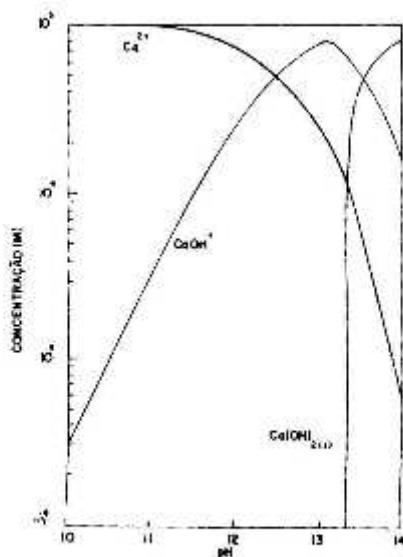


Figura 7 - Diagrama de distribuição de espécies para o Ca^{2+} . Concentração de 10^{-3}M de CaCl_2 [3]

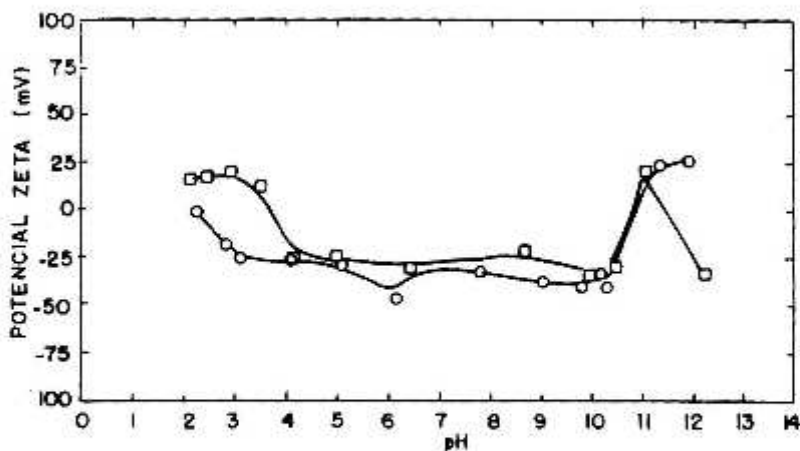


Figura 8 - Variação do potencial zeta em função do pH na presença de 10^{-4}M de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para o mineral berilo (O pré-tratado com HCl, □ pré-tratado com HCl e HF)

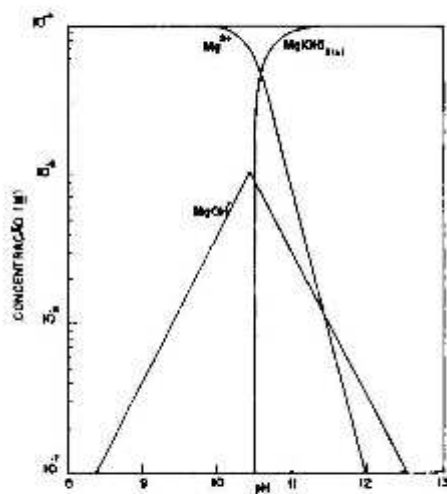


Figura 9 - Diagrama de distribuição de espécies para o Mg^{2+} . Concentração de $10^{-4}M$ de $MgCl_2$ [3]