

ADSORÇÃO DE COLETORES ANIONICOS EM BERILO PRE-TRATADO
SUPERFICIALMENTE COM HCl E COM HCl E HF

M.L. Torem¹, A.E.C. Peres², R. Adamian³

O presente trabalho tem o objetivo de estudar a adsorção de dodecil sulfato de sódio (DSS) e sulfonato de petróleo de sódio (SPS) em berilo pré-tratado superficialmente com HCl e com HCl e HF. Foi verificado inicialmente que a superfície específica do mineral é drasticamente afetada pelo pré-tratamento superficial com HF acarretando um decréscimo de cerca de $3m^2/g$ em relação ao mineral pré-tratado com HCl. As isotermas de adsorção para o mineral pré-tratado apenas com HCl mostram que o coletor DSS não consegue formar uma monocamada na faixa de pH estudada. Por outro lado, o pré-tratamento superficial com HCl e HF conduziu a um aumento na densidade de adsorção em toda a faixa de pH analisada sendo a monocamada alcançada para a concentração de equilíbrio na ordem de $2,0 \times 10^{-3}M$ para $pH=2$. Os estudos de adsorção de sulfonato de petróleo de sódio em berilo pré-tratado com HCl e com HCl e HF revelaram que a redução da superfície específica de $3m^2/g$ para $1m^2/g$, quando o mineral teve seu pré-tratamento continuado com HF, causou um significativo aumento na densidade de adsorção do coletor em toda a faixa de pH estudada. As isotermas de adsorção mostraram que a monocamada do coletor é obtida para os dois tipos de pré-tratamento superficial, apenas para valores de $pH=2$.

ADSORPTION OF ANIONIC COLLECTORS ON HCl AND HCl/HF PRETREATED
BERYL

The present paper has the aim to study the adsorption of sodium dodecyl sulphate (SDS) and sodium petroleum sulphonate (SPS) on HCl and HCl/HF pretreated beryl. The adsorption isotherms showed that, for HCl pretreated beryl, the collector (SDS) is unable to form a monolayer. The opposite occurred for the HF pretreatment, where a monolayer was achieved at $pH=2$ for an equilibrium concentration of $2.0 \times 10^{-3}M$. Sulphonate (SPS) adsorption studies on HCl and HCl/HF showed that the reduction of the specific area from $3m^2/g$ to $1m^2/g$, related to the HF pretreatment, caused a significant increase in the density of adsorption of the collector in the pH range between 2 and 12. On the other hand, a monolayer can be obtained, for both pretreatments, only for $pH=2$.

¹ Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio, Rua Marquês de São Vicente, 225, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro; CEP 22453

² Departamento de Engenharia de Minas, UFMG

³ Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ

INTRODUÇÃO

A análise do processo de adsorção de coletores em superfícies minerais tem se mostrado uma importante ferramenta no estudo dos mecanismos de flotação. Particularmente, ainda existe um campo fértil a ser estudado sobre o efeito do pré-tratamento superficial com ácidos ou bases na adsorção de coletores aniônicos e catiônicos em silicatos (1,2,3,4).

O presente trabalho analisa o efeito do pré-tratamento superficial com HCl e com HCl e HF em berilo na adsorção dos coletores aniônicos dodecil sulfato de sódio e sulfonato de petróleo de sódio.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Mineral

Cristais de berilo de alta pureza (11,50% BeO) foram adequadamente cominuídos (5). Após classificação granulométrica, a seco, obteve-se a fração $-25\mu\text{m}+20\mu\text{m}$. Em etapa seguinte, realizou-se pré-tratamentos superficiais segundo (5), obtendo-se os seguintes produtos:

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

Reagentes

Para a consecução dos ensaios de adsorção, utilizou-se:

- a) brometo de cetil dimetil amônio P.A.
- b) azul de bromofenol P.A.
- c) dodecil sulfato de sódio P.A.
- d) sulfonato de petróleo de sódio comercial
- e) clorofórmio P.A.
- f) ácido clorídrico P.A.
- g) hidróxido de sódio P.A.

Ensaio de Adsorção

A determinação da densidade de adsorção dos coletores aniônicos foi efetuada pela medida da diferença entre as concentrações inicial e final do reagente em solução, após um tempo de reação com o mineral, padronizado (5), suficiente para ser atingido um estado de equilíbrio na interface. As concentrações das soluções aquosas contendo o coletor foram determinadas através do desenvolvimento de uma técnica de titulação baseada em trabalhos realizados por Epton (6) e Barr et al. (7) aplicados a sulfatos de alquila de sódio e sulfonatos. O método consistiu na titulação da solução aquosa contendo um coletor e um indicador (azul de bromofenol) na presença de bromofórmio com uma solução de brometo de cetil trimetil amônio (CETAB). O ponto final da titulação correspondeu ao volume de CETAB onde a fase orgânica passou a apresentar intensidade de cor azul. Este método permitiu a análise, com precisão, de soluções com concentração de até $10^{-5}M$, tendo sido efetivo para coletores aniônicos de pureza analítica e comercial.

A análise detalhada do procedimento experimental é descrita por Torem (5).

Resultados e Discussão

Inicialmente, foi determinada a superfície específica do berilo pré-tratado com HCl e com HCl e HF (fração $-25+20\mu m$) pelo método de BET. Os resultados obtidos de $3,01m^2/g$ e $1,00m^2/g$, respectivamente, para o mineral pré-tratado com HCl e com HCl e HF confirmaram a tese de Somasundaram (8) de que a lixiviação da superfície mineral pode conduzir a alterações desta; entretanto, não foram encontrados na literatura resultados quantitativos relacionados ao efeito do pré-tratamento sobre a variação da superfície específica. Em seguida, com base na quantidade de coletor adsorvido em função da concentração de equilíbrio, foram construídas as isotermas de adsorção. Os ensaios foram realizados a $25^{\circ}C$ ($\pm 3^{\circ}C$). Para determinação da densidade de adsorção correspondente à formação da monocamada de coletor, foi considerado o valor de $25A^2$ para

a seção reta da molécula de dodecil sulfato de sódio disposta verticalmente em relação à superfície mineral (9), sendo encontrado um valor de $6,64 \times 10^{-8}$ moles. m^{-2} .

As Figuras 1 e 2 mostram as isotermas de adsorção para o mineral pré-tratado com HCl e com HCl e HF, respectivamente, para diversos valores de pH. Verifica-se que, em relação ao mineral pré-tratado com HCl, a ativação pelo HF elevou a densidade de adsorção em todos os valores de pH estudados, sendo que para pH=2 a adsorção foi máxima para toda a faixa de valores de concentração de equilíbrio pesquisada.

A adsorção do coletor sobre o berilo pré-tratado com HCl em pH=2 (Figura 1) cresce consideravelmente até concentrações de equilíbrio da ordem de $3,25 \times 10^{-4} M$ tendendo a estabilizar a partir daí, sem atingir-se, contudo, a formação da monocamada. Essa estabilização corresponde a um recobrimento de, no máximo, 39% da superfície do berilo.

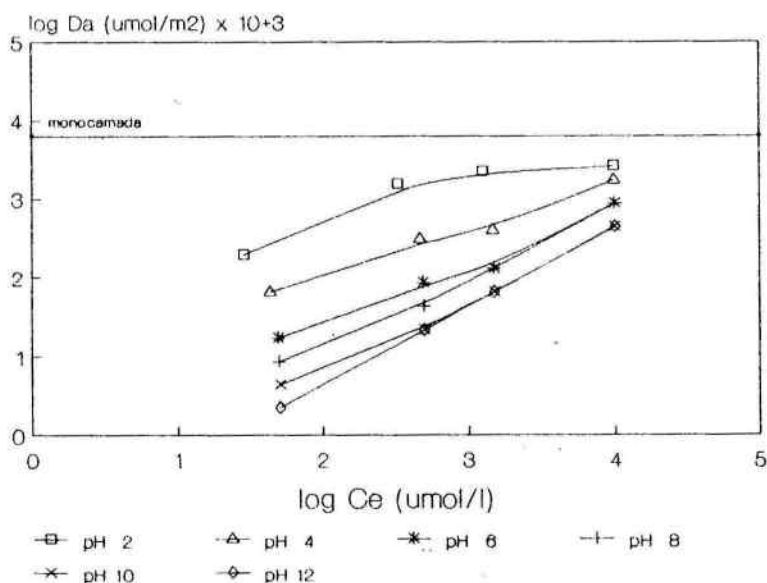


Figura 1 - Isotermas de adsorção de dodecil sulfato de sódio para berilo pré-tratado com HCl, a 25°C
 Ce - concentração de equilíbrio ($\mu\text{mol/l}$)
 Da - densidade de adsorção ($\mu\text{mol/m}^2$)

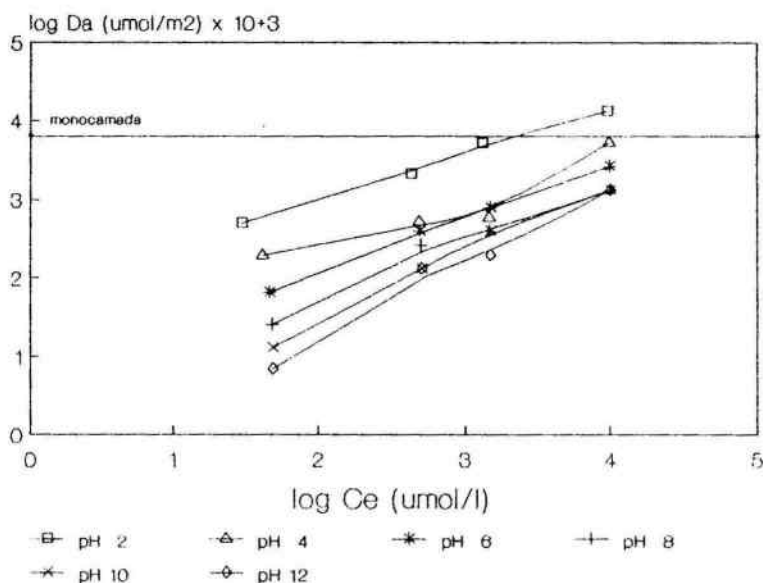


Figura 2 - Isotermas de adsorção de dodecil sulfato de sódio para berilo pré-tratado com HCl e HF, a 25°C
 Ce - concentração de equilíbrio ($\mu\text{mol/l}$)
 Da - densidade de adsorção ($\mu\text{mol/m}^2$)

O pré-tratamento do berilo com HCl e HF permitiu a formação da primeira camada adsorvida a partir de concentrações de equilíbrio da ordem de $2,0 \times 10^{-3} \text{M}$.

As Figuras 3 e 4 ilustram as isotermas de adsorção para o berilo pré-tratado com HCl e com HCl e HF para diversos valores de pH com coletor sulfonato de petróleo de sódio. Para o cálculo da densidade de adsorção correspondente à formação da monocamada, foi considerado o valor de 25Å^2 para a seção reta da molécula de sulfonato de petróleo de sódio disposta verticalmente em relação à superfície mineral (10). Evidencia-se mais uma vez a ativação do mineral pelo HF, elevando a densidade de adsorção do coletor para condições físico-químicas equivalentes às do mineral pré-tratado com HCl. Essa constatação vem esclarecer a dúvida levantada por Nutt e Kemp (11) que, em pesquisa semelhante, não conseguiram explicar, com

base nas suas isotermas de adsorção, a alta flotabilidade do berilo pré-tratado com HF; aqueles autores não consideraram a alteração drástica no valor da superfície específica do mineral, quando lixiviado superficialmente com este ácido.

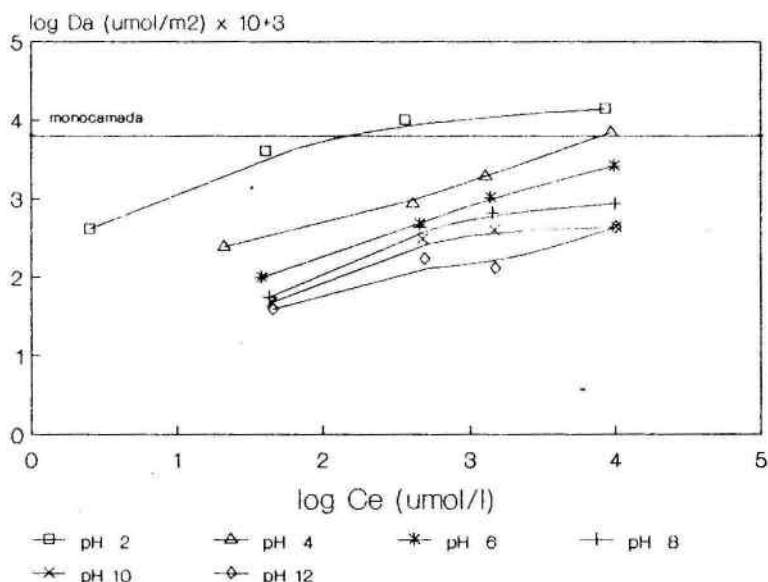


Figura 3 - Isotermas de adsorção de sulfonato de petróleo de sódio para berilo pré-tratado com HCl, a 25°C
 Ce - concentração de equilíbrio (µmol/l)
 Da - densidade de adsorção (µmol/m²)

Em relação ao berilo pré-tratado com HCl, verifica-se que em pH=2 a densidade de adsorção cresce com aumento da concentração de equilíbrio, sendo que a monocamada é formada para uma concentração de equilíbrio em torno de $1.6 \times 10^{-4} M$. Este fenômeno deve estar relacionado ao fato de, em baixas concentrações, o sulfonato adsorver-se como um íon simples (RSO_4^-); na medida que a concentração vai se elevando, inicia-se a interação das cadeias hidrocarbônicas do coletor com formação de hemi-micelas na superfície mineral.

Em relação ao berilo pré-tratado com HCl e HF, a monocamada é formada para uma concentração de equilíbrio da ordem de $7,9 \times 10^{-5} \text{M}$, em $\text{pH}=2$. Assim, o aumento da densidade de sítios positivos Al^{3+} e Be^{2+} promovido pela ação do HF justifica o nível de adsorção observado.

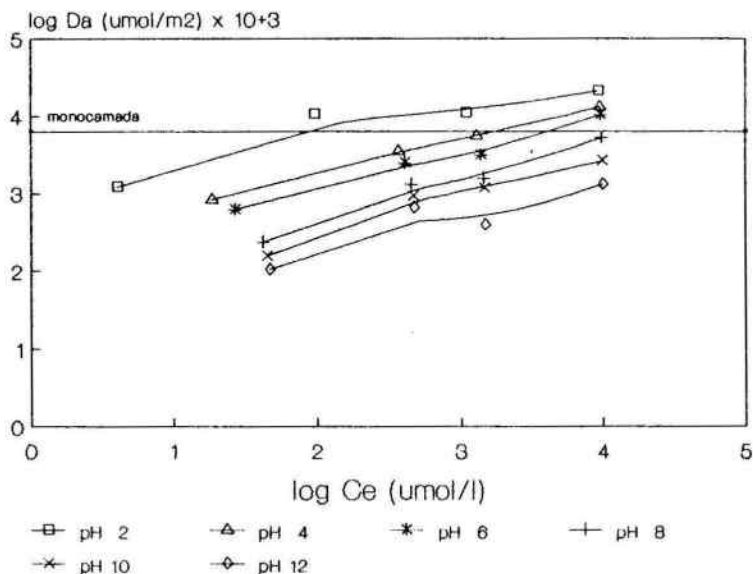


Figura 4 - Isotermas de adsorção de sulfonato de petróleo de sódio para berilo pré-tratado com HCl e HF, a 25°C
 Ce - concentração de equilíbrio ($\mu\text{mol}/\text{l}$)
 Da - densidade de adsorção ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)

As isotermas de adsorção representadas nas Figuras 3 e 4, obtidas para valores de pH entre 4 e 12, mostram que a adsorção do coletor pode ocorrer em valores de pH superiores ao PIE, desde que haja disponibilidade de sítios superficiais positivamente carregados.

CONCLUSOES

1. O pré-tratamento superficial com HF diminuiu drasticamente a superfície específica do mineral berilo.

2. O pré-tratamento superficial com HF permitiu que a densidade de adsorção de dodecil sulfato e sulfonato de petróleo atingisse valores significativamente maiores que aqueles obtidos para o mineral pré-tratado com HCl.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Smolik, T.J.; Harman, A.; Fuerstenau, D.W., Surface Characteristics and Flotation Behaviour of Aluminosilicates, Trans. AIME, 235, December, 1966, pp. 367-375.
2. Smith, R.W., Activation of Beryl and Feldspars by Fluorides in Cationic Collector Systems, Trans. AIME, 232, 1965, pp. 160-168.
3. Beaudoin, P., La Flottation des Silicates - Contribution à L'étude de la Flottation du Béryl, Sciences de la Terre, Mémoire n° 8, 1967, 62 pp.
4. Fuerstenau, M.C.; Palmer, B.R., Anionic Flotation of Oxides and Silicates. In: Fuerstenau, M.C., Flotation A.M. Gaudin Memorial, Volume 1, AIME, New York, 1976, pp. 148-196.
5. Torem, M.L., Mecanismos de Flotação de Berilo, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1989, 205 pp.
6. Epton, S.R., A New Method for the Rapid Titremetric Analysis of Sodium Alkyl Sulphates and Related Compounds, Trans. Faraday Soc., 44, 1948, pp. 45-48.
7. Barr, T.; Oliver, J.; Stubbings, W.V.; The Determination of Surface Active Agents in Solution, J. Soc. Chem. Ind., Lond., 67, 1948, pp. 45-48.

8. Somasundaram, P., Pretreatment of Mineral Surfaces and its Effect on Their Properties. In: Dekker, M., Clean Surfaces: Their Preparation Characterization for Interfacial Studies. New York, 1970, pp. 285-306.
9. Shergold, H.L., Infrared Study of Adsorption of Sodium Dodecil Sulphate by Calcium Fluoride (Fluorite). Trans. Inst. Mining Metallurgy, Section C, 1972, pp. 148-156.
10. Matar, J.A.J; Rudolph, C.G., The Mechanism of Activation and Flotation of Beryl with Sodium Hexadecyl Sulfonate. In: Proc.VIII Int. Min. Proc. Congress, 1968, 5-10, 10 pp.
11. Nutt, C.W; Bromley, K.; Kemp, M.: Conditions for the Flotation of Beryl - parts I and II, Trans. Inst. Mining Metal., Section C, 1963, pp. 793-815.