

**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS**



Recuperação de Gálio por Flotação de Íons

Trabalho de Formatura

Alexandre Quinze

Orientador: Prof. Dr. Laurindo de Salles Leal Filho

dezembro de 1996

“...criar uma nova teoria não é destruir um velho celeiro e construir um arranha-céu em seu lugar. É antes como escalar uma montanha ganhando novas e mais amplas perspectivas, descobrindo inesperadas conexões entre nosso ponto de partida e o rico panorama que se desdobra ao seu redor. Porém, o ponto do qual partimos continua existindo e pode ser visto, embora pareça menor e passe a formar uma pequena parte de nossa ampla perspectiva, ganha ao termos vencido os obstáculos de nosso audaz caminho para o cume.”

(Einstein)

EPMi
TF 1996
Q 46r
Lysw 1579 868

M 1996 H

DEDALUS - Acervo - EP-EPMI



31700006007

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar aos meus pais pelas oportunidades dadas por eles e tanto apoio durante minha vida.

Aos mestres Dr. Arthur Pinto Chaves e Dr. Laurindo de Salles Leal Filho pelos anos de orientação e amizade.

À Enga. Ana Margarida Sansão e o aluno Eduardo pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos Rodrigo, Mário e Vinícius pela fé que tiveram na minha intelectualidade e esforço.

Índice

1. Introdução	pág. 1
1.1. O Gálio na Indústria Eletrônica - Histórico	pág. 2
2. Objetivos	pág. 3
3. Informações Consolidadas	pág. 3
4. Estudos Teóricos Visando à Compreensão das Estruturas Presentes no Licor de Bayer	pág. 6
4.1. Estruturas de Aluminato no Licor	pág. 6
4.2. Estruturas de Galato no Licor	pág. 9
4.3. Estudos de Modelagem Molecular Executados no Software Cerius 2.0 no Centro de Tecnologia Mineral (CNPq/MCT) (sob a Supervisão do Prof. Peter Seidl), Visando Entender Porque o KELEX 100 é Seletivo para Gálio na Presença de Alumínio, Índio e Sódio.	pág. 10
5. Caracterização do Licor de Bayer e Discussão dos Resultados com Base nas Informações da Literatura	pág. 13
5.1. Compostos Orgânicos no Licor	pág. 13
5.2. A Sílica no Licor	pág. 16
5.3. Outros Componentes Inorgânicos no Licor	pág. 17
5.4. Determinação da Densidade do Licor	pág. 19
5.5. Como a Caracterização do LBPC pode Auxiliar na Escolha do Coletor Adequado para Flotação de Gálio	pág. 20
5.6. Técnicas Utilizadas para a Caracterização do Licor	pág. 21
6. Flotação Iônica	pág. 22
6.1. Variáveis Operacionais na Flotação Iônicas	pág. 23
7. Aplicação da Flotação Iônica e Flotação de Precipitados à Recuperação de Metais e Tratamento de Efluentes	pág. 25
7.1. Aplicação à Recuperação e Separação de Ouro e dos Metais do Grupo da Platina	pág. 25
7.2. Aplicação ao Tratamento de Efluentes Industriais	pág. 26

7.3. Aplicação da Flotação Iônica à Recuperação de Gálio	pág. 26
8. Métodos Experimentais	pág. 28
8.1. Equipamento Utilizado para Ensaios de Flotação de Íons	pág. 28
8.2. Testes de Flotação	pág. 29
9. Metodologia Utilizada para Análises Qualitativas e Expeditas da Presença de Gálio	pág. 30
10. Resultados	pág. 30
11. Conclusões	pág. 33
12. Referências Bibliográficas	pág. 33

1. INTRODUÇÃO

Os avanços extraordinários da ciência e da tecnologia dos materiais permitiram à sociedade moderna dispor de uma enorme gama de novos produtos que alteraram completamente nossas vidas. Em breve estarão ao nosso dispor em nosso dia-a-dia ligas metálicas, cerâmicas, supercondutores, semicondutores de melhores qualidades, alguns deles já disponíveis, mas que certamente encontram-se em fase preliminar de suas potencialidades se comparados ao que ainda está por vir.

As tecnologias de tratamento de minérios de baixo teor, envolvendo processos químicos tiveram importante participação na produção destes materiais a preços competitivos.

O desenvolvimento tecnológico das últimas décadas, exigindo materiais com novas características e de altíssima pureza constitui-se na mola mestra para a implantação em unidades industriais de grande porte destes sistemas de tratamento de minérios de baixo teor e para recuperação de metais em efluentes industriais nas usinas de tratamento convencionais.

Urânio e Cobre foram os primeiros a exigir o desenvolvimento destes novos processos de obtenção. Mais recentemente as terras raras, o gálio, germânio, índio, selênio e telúrio passaram também a ser obtidos por estes processos. A valorização dos metais preciosos a partir dos últimos anos da década de 70 imprimiu novo impulso a este desenvolvimento.

É necessário no entanto destacar alguns fatores específicos responsáveis por esse grande impulso:

- considerações ambientais - os processos tradicionais de tratamento de minérios quase sempre envolvem grandes volumes de efluentes líquidos, que implicam em complicados e custosos métodos de disposição. São também freqüentes as emissões de poluentes para a atmosfera. Os métodos modernos devem necessariamente envolver volumes menores de efluentes e quando a tecnologia disponível o permitir, adota-se "no waste process";

- melhores índices de recuperação - as técnicas atuais evitam ciclos repetidos de dissolução/precipitação que causavam grandes perdas de metais nos efluentes. A necessidade de explorar minérios com teores cada vez mais baixos forçou o aprimoramento das técnicas que dispersam estes ciclos.

A partir dos anos 80, o Gálio começou a assumir crescente importância como constituinte de componentes eletrônicos, por apresentar propriedades que o tornam insubstituível em aplicações específicas como por exemplo em supercomputadores que operam em ambientes de muita poeira ou grandes variações de temperatura.

1.1. O Gálio na Indústria Eletrônica - Histórico

O Gálio é hoje matéria prima indispensável na indústria eletrônica. Equipamentos sofisticados de avançada tecnologia são construídos a partir de "chips" de arseneto de gálio. O gálio está definitivamente implantado como matéria prima fundamental para a produção de optoeletrônicos (sistemas para detecção ou emissão de luz, células solares) e em circuitos integrados especiais para microondas e em supercondutores. Suas aplicações destinam-se, principalmente, àqueles usos especiais onde é necessária alta velocidade ou ou alta frequência de operação.

Todo o gálio produzido atualmente no mundo é obtido como subproduto da indústria do alumínio e em menor escala, do zinco. O processo Bayer para obtenção de alumina pura a partir da bauxita, consiste em dissolver a bauxita em excesso de soda cáustica, cristalizar a alumina pura e reciclar a solução de soda. Neste processo a maior fração do gálio não precipita com a alumina e é reciclado com a soda. Ocorre assim uma concentração de gálio no ciclo bauxita - solução alcalina de aluminato - cristalização da alumina. A solução de soda cáustica, após a cristalização da alumina, e, portanto, com uma relação Ga/Al mais favorável, é desviada para a recuperação do gálio antes de ser devolvida ao processo para nova dissolução de bauxita.

Historicamente, os primeiros processos para obtenção de gálio empregavam a carbonatação da solução de aluminato com dióxido de carbono. Sendo o hidróxido de gálio mais ácido do que o hidróxido de alumínio as soluções de galato são mais estáveis do que as soluções de aluminato. Nestas condições, precipita-se inicialmente uma alumina isenta de gálio, mas na segunda ou terceira fração já se consegue precipitar o gálio junto com o alumínio. Esta fração é encaminhada para a purificação. Esse processo permite recuperar a solução de soda pelo tratamento com cal.

São também historicamente importantes os métodos que se utilizavam da deposição do gálio sobre um catodo de amálgama de mercúrio. Este método permite depositar gálio diretamente do licor de Bayer.

Modernamente o gálio é, em sua maior parte, produzido pelo método de extração por solventes e pelo método das resinas de troca iônica. Inicialmente utilizava-se na extração os éteres etílico ou isopropílico que têm um coeficiente de distribuição muito favorável para o gálio e são muito seletivos. Porém os riscos de combustão e de formação de peróxidos conduziram as aplicações industriais para os derivados da oito-hidroxiquinolina (Kelex-100), solvente de aluminato por um processo de microemulsões desenvolvido por cientistas franceses ligados ao grupo Rhone-Poluenc, hoje o maior produtor mundial de gálio. A figura do anexo 7 mostra um estudo de modelagem molecular feito com o Kelex-100.

Nos anos recentes têm sido publicados trabalhos sobre a recuperação do gálio por flotação iônica. Esse método permite utilizar-se de reagentes mais baratos e em concentrações mais baixas do que a extração por solventes orgânicos. Trata-se de uma tecnologia mais simples de ser implantada industrialmente, semelhante aos processos convencionais de flotação de minerais.

A flotação iônica, como a extração por resinas de troca iônica surge como método adequado às modernas concepções ambientais da indústria minero-metalúrgica de reduzir os ciclos de processamento, reduzir os volumes recirculantes visando aumentar os rendimentos dos processos, minimizar os volumes de efluentes descartados e maximizar o aproveitamento de resíduos e subprodutos.

2. OBJETIVOS

O primeiro objetivo estabelecido do trabalho foi a recuperação do gálio devido à relevância que a mineração de bauxita e de minerais de zinco apresentam no cenário nacional, à relevância que o gálio adquiriu a partir dos anos 80 em diante e ao fato de no Brasil não haver até o momento nenhuma unidade de recuperação de gálio, mesmo a nível experimental. Os enormes volumes de resíduos gerados por esta mineração ainda aguardavam seu aproveitamento inclusive para outros metais de valor como o germânio, o índio e as terras raras.

Este trabalho propõe-se a estudar o método da flotação iônica como processo moderno, inovador e promissor para a recuperação de gálio a partir do licor de Bayer oriundo das indústrias brasileiras que processam bauxita para a produção de alumínio.

O licor de Bayer é a principal fonte de gálio em todos os países produtores. Isso pode ser facilmente explicado quando são comparados os teores de gálio presentes nos minérios de bauxita de várias origens e sua relação de concentração principalmente em relação aos teores de alumínio e ferro com os teores presentes no licor após a precipitação da alumina ("soda fraca" - spent liquor)

Portanto sendo o objetivo do trabalho a obtenção de gálio tornou-se indispensável caracterizar este licor com o máximo de detalhes possível, principalmente nos aspectos que afetam diretamente os processos de recuperação do gálio e mais especificamente os métodos que envolvem a separação através da flotação iônica.

3. INFORMAÇÕES CONSOLIDADAS

No processo Bayer, como é chamado o processo utilizado na indústria do Alumínio para obtenção de Alumina à partir da Bauxita, a maior fração de Gálio permanece, em forma de íons, na soda. O processo consiste, basicamente, na dissolução da Bauxita num excesso de soda cáustica em digestores contínuos. Em seguida a Alumina tri-hidratada é cristalizada com o abaixamento da temperatura e adição de cristais de Alumina. A solução de soda, que como já mencionado contém íons de Gálio, é recirculada e sofre um aumento na concentração de Gálio. A solução é, então desviada para a recuperação do Gálio e devolvida ao processo. Esta solução é o que chama-se de Licor de Bayer ou Soda Fraca ("spent liquor"). A figura 1 (2) representa um diagrama do processo Bayer para obtenção de Alumina.

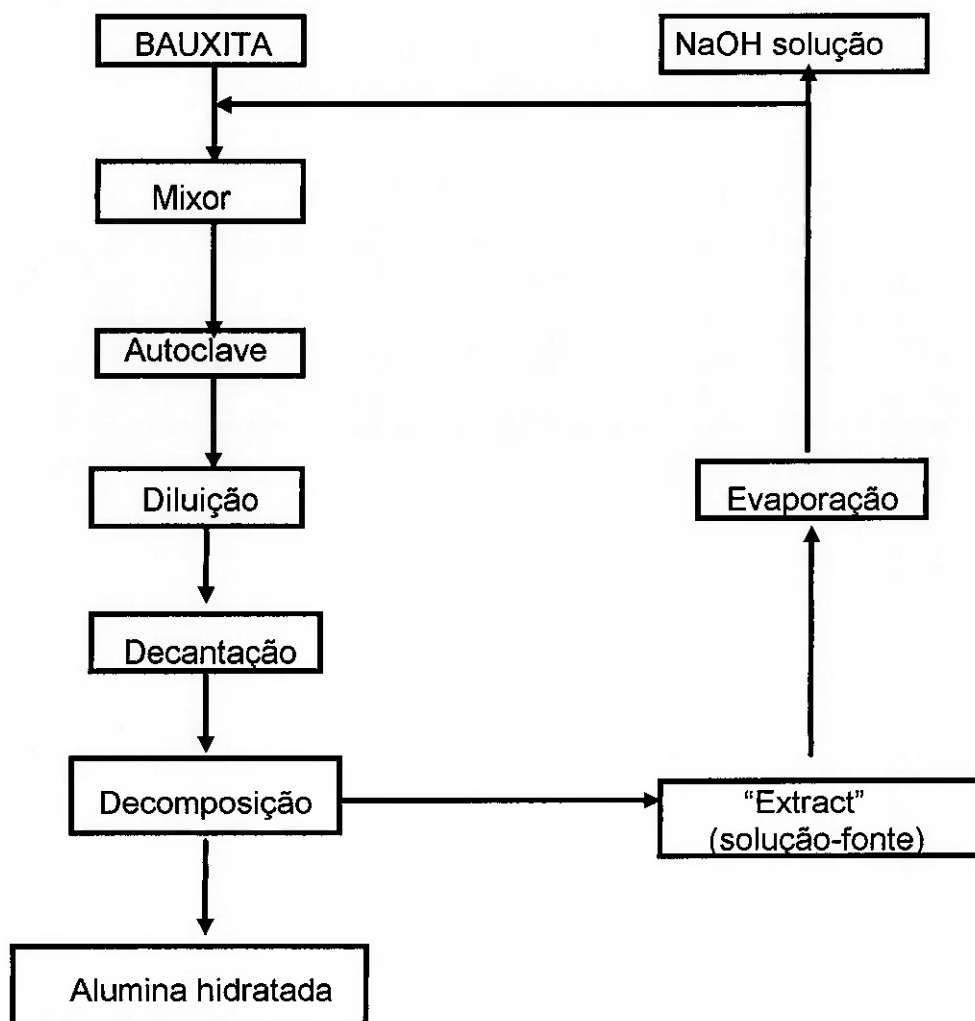


Figura 1: Diagrama do processo Bayer para obtenção da Alumina

Desta forma, os estudos para recuperação de Gálio do Licor de Bayer devem encaminhar-se no sentido de tal recuperação não acrescentar alterações, na solução, de modo a permitir que esta possa ser recirculada sem provocar prejuízo ao processo.

A flotação iônica parece ser um método bastante interessante neste sentido já que, a adição de coletor é feita em quantidades mínimas (de 0,01 a 0,0001 moles/litro).

Para que o gálio existente no Licor de Bayer seja extraído pelas bolhas de gás que percolam a solução, é necessário que um agente tensoativo interaja previamente com a(s) espécie(s) portadora(s) de gálio, formando um complexo ou um precipitado. Tal precipitado ou complexo, por conter uma cadeia hidrocarbônica (caráter apolar), poderá (desde que as condições cinéticas sejam favoráveis) interagir com bolhas de nitrogênio (caráter também apolar), sendo transportado para um leito de espuma e recolhido como produto final (concentrado).

Assim, é necessário conhecerem-se as estruturas de Aluminato e Galato presentes no Licor para que se possa definir as condições de seletividade na interação entre possíveis coletores versus gálio (metal de interesse) e alumínio (principal impureza presente no Licor). Com esta idéia em mente, solicitou-se a consultoria do prof. Dr. Peter Rudolf Seidl da UFRJ, especialista em simulações moleculares por computador, que gentilmente se prontificou em nos auxiliar nesta tarefa. Os resultados são apresentados neste presente trabalho. De posse destes resultados foi possível buscar (por tentativa e erro) estruturas químicas semelhantes à 8-hidroxiquinolina (figuras dos anexos 7, 8, 9 e 10) (reagente comercial KELEX 100 produzido pela Henkel do Brasil), dotando estas estruturas de uma cadeia hidrocarbônica com tamanho maior que C_{10} . O produto final foi sintetizado nos laboratórios do Centro de Tecnologia Mineral do CNPq/MCT sob a supervisão do prof. Peter Seidl.

Um outro questionamento motivou as atividades neste período: “e se o Gálio estiver presente no Licor não só na forma de galato, mas também de oxalato de gálio ou humato, etc.? “. Deste modo, procurou-se durante o período de trabalho compreendido entre janeiro e julho de 1996 caracterizar o Licor, buscando resposta para estas indagações. Procurou-se caracterizar da melhor maneira possível os demais constituintes do Licor, a fim de que se pudesse saber até que ponto o coletor idealizado por computador seria eficiente (é importante lembrar que ele foi desenvolvido visando à flotação seletiva do galato e não do oxalato de gálio, por exemplo). Estas questões certamente não são muito fáceis de serem respondidas, conforme os resultados apresentados neste trabalho, contudo continuam a intrigar a equipe de maneira muito intensa e, conforme será visto nos resultados apresentados, algumas conclusões importantes já podem ser delineadas.

O coletor sintetizado pelo prof. Peter Seidl parte de uma substância existente na castanha do caju e exigiu um estudo especial de síntese orgânica (totalmente fora do escopo da engenharia mineral). Pouco pudemos contribuir no sentido de sintetizar a tão esperada substância. Deste modo, enquanto esperávamos a chegada do produto, trabalhamos com um coletor aniônico o oleato de sódio.

Com o início dos testes de flotação e na espera dos resultados dos ensaios desenvolveu-se um método qualitativo para verificar de maneira rápida e expedita a existência ou não de Gálio em produtos da flotação. A figura do anexo 12 mostra um exemplo deste método qualitativo. Assim sendo, gastou-se a quota de análises quantitativas na caracterização do Licor, usando nos ensaios preliminares de flotação análises qualitativas de Gálio.

4. ESTUDOS TEÓRICOS VISANDO À COMPREENSÃO DAS ESTRUTURAS PRESENTES NO LICOR DE BAYER

As substâncias presentes no licor possuem formações complexas e que estão em permanente mutação desde o momento inicial da digestão da Bauxita.

No sentido de conhecer as estruturas presentes no Licor, a influência delas no processo para obtenção da Alumina e, a possível influência no processo de flotação foi realizada uma pesquisa bibliográfica e, infelizmente foi constatado não existir nada tão detalhado para as estruturas de Galato, que são as estruturas que mais interessam nesta etapa do trabalho, como o que foi encontrado para as estruturas de Aluminato. Entretanto, o conhecimento que foi adquirido é de grande valia; já que, sabendo-se como estas estruturas comportam-se no Licor, torna-se factível prever como estas comportar-se-ão frente ao processo de flotação.

4.1. Estruturas de Aluminato no Licor.

Um trabalho bastante detalhado, que reuniu pesquisas desenvolvidas por equipes especializadas, foi publicado por Zambo (3) em 1986 e pôde esclarecer a variação das estruturas de Aluminato, presentes no Licor, em função da variação da concentração de álcalis e das relações de concentração $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Nestes trabalhos foram feitas medidas de densidade, viscosidade, capacidade calorífica específica, condutividade elétrica específica, concentração volumétrica, entre outras, variando-se a concentração de álcalis livres e constatando-se a variação de tais propriedades, constatou-se que de fato, ocorrem variações estruturais.

A figura 2 ilustra a variação da densidade em função da temperatura e da concentração de Na_2O , para uma solução cuja relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = a = 2.28$. Na figura 3 os pontos de inflexão das curvas que relacionam o quociente da variação da densidade com concentrações variáveis de Na_2O indicam a alteração das estruturas com tal variação.

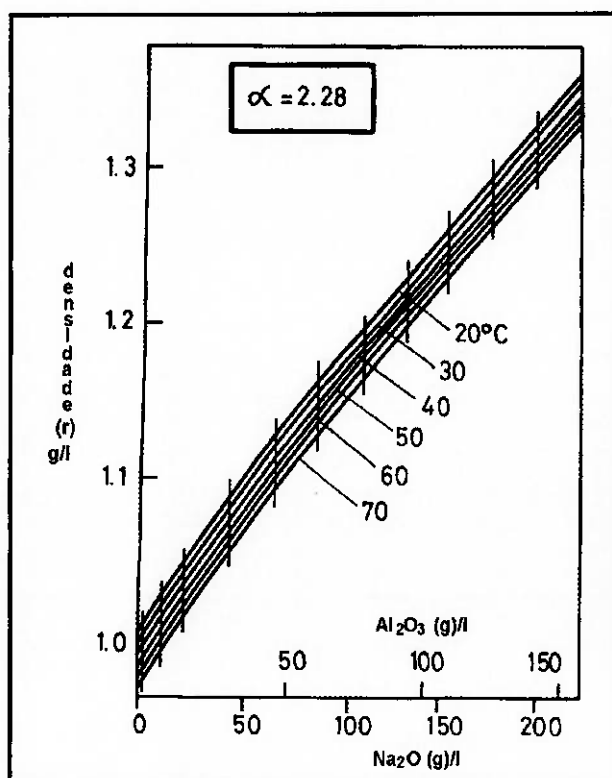


Figura 2: Variação da densidade do licor com a variação da temperatura e da concentração de álcalis.

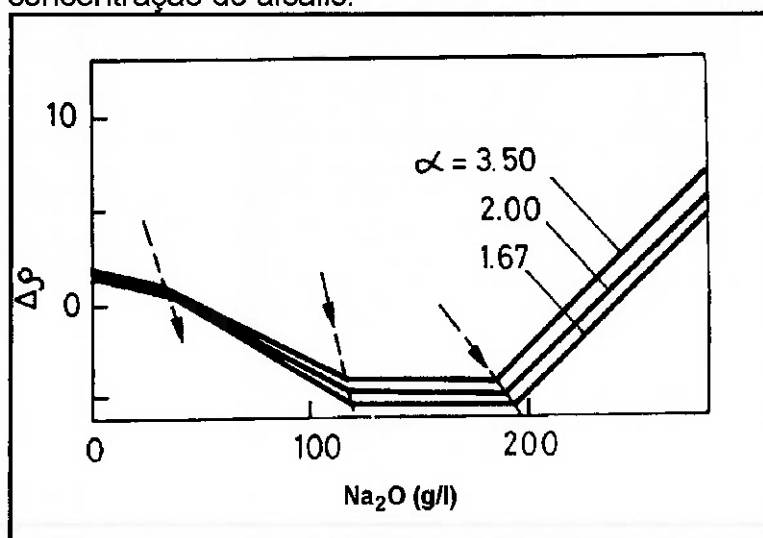


Figura 3: Quociente da variação da densidade em função da concentração de Na_2O .

Investigando a capacidade calorífica específica, viscosidade e condutividade elétrica específica constatou-se as mesmas anomalias.

Com a adição de Óxido de Alumínio à solução a condutividade elétrica da solução é reduzida devido a formação do complexo $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ e, com a diluição desta a condutividade aumenta novamente, em função da dissociação do complexo. isto pode ser observado na figura 4 na passagem do ponto 1 para o ponto 2 e, deste último para o ponto 3.

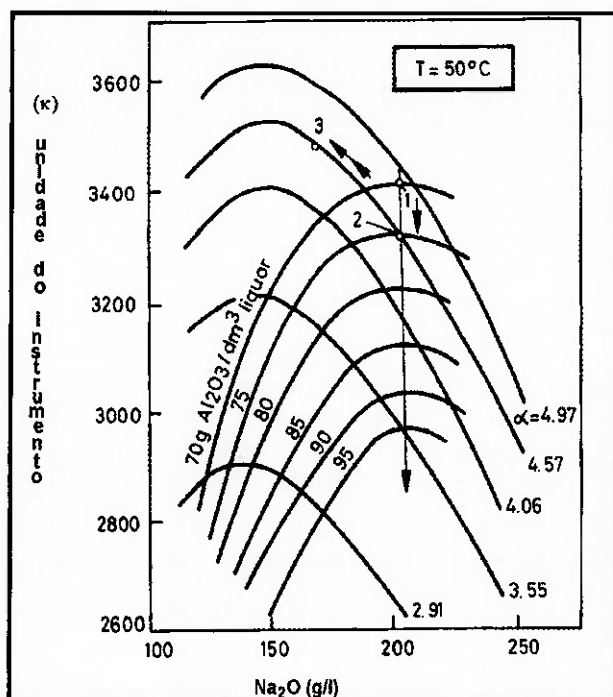


Figura 4: Variação da condutividade elétrica da solução em função da concentração de Na_2O .

Analisando as condutividades elétricas das soluções e as condutividades elétricas específicas de cada íon, Zambo propõe uma composição iônica, para uma solução de Aluminato de Sódio, que está ilustrada na figura 5.

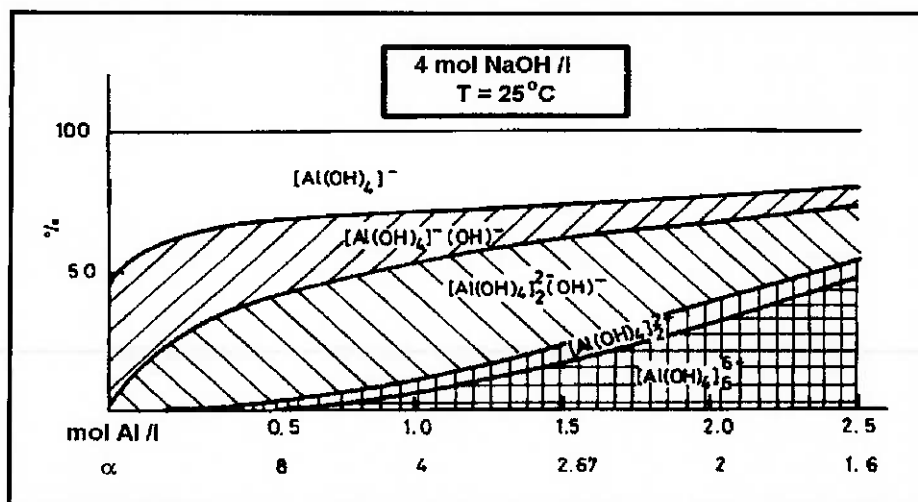


Figura 5: Composição iônica de uma solução de Aluminato de Sódio proposta por Zambo.

4.2. Estruturas de Galato no Licor

Como já mencionado, não foi possível a localização de um trabalho tão detalhado, como ao que refere-se às estruturas de Aluminato, para as estruturas de Galato.

A estrutura básica do Gálio, $[\text{Ga}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, possui duas moléculas de água, já que tal elemento possui número de coordenação igual a 6. Também 6 é o número de coordenação do Gálio para o caso de Galatos de metais alcalinos-terrosos que foram isolados no estado sólido, segundo Sheka et alli (4). Segundo o mesmo autor, foram isolados, também, Galatos de metais alcalinos e, que para este caso, o Gálio pode apresenta número de coordenação igual a 4.

A comparação entre as constantes de hidrólise (pK_1), definida como $\log_{10} K_1$, onde K_1 = constante de estabilização do composto, leva à conclusão de que as soluções de Galato de sódio são mais estáveis que as de Aluminato de sódio e que, portanto, soluções onde a relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ varia bastante podem manter-se inalteradas por longos períodos.

	$\text{pK}_1(I=0)$	$\text{pK}_1(I>0)$
Al^{3+}	5,0+-0,3	4,3 a 5,0
Ga^{3+}	2,6	2,9 a 3,4

onde I = força iônica

A solubilidade do Óxido de Gálio em soluções de Hidróxido de Sódio foi determinada por Ivanov-Emin, Nisel'son e Gvozdevz (citados por Sheka) e, foram observados dois pontos de inflexão, o que parece mostrar-nos que existem dois compostos de Gálio presentes nestas soluções. Sheka (4) propôs a seguinte estrutura para o Oxalato de Gálio (figura 6), que é um composto de carga zero:

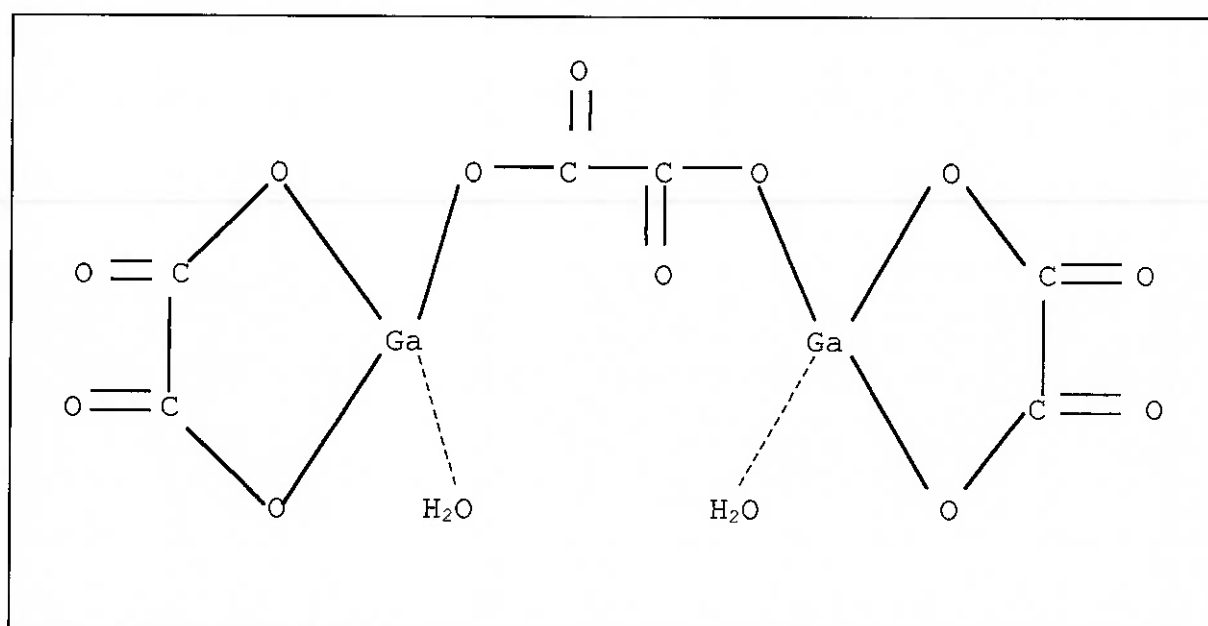


Figura 6: Estrutura do Oxalato de Gálio, proposta por Sheka (4).

Existe um consenso, entre os autores pesquisados, à respeito da existência destas duas estruturas e, na figura 7 é apresentado um diagrama de predominância de espécies, para o Gálio, em diferentes faixas de pH.

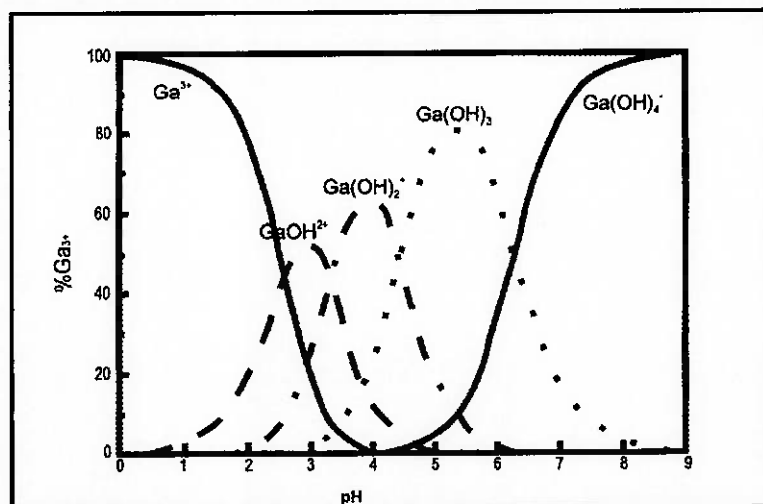


Figura 7: Predominância das espécies de Gálio em função do pH para uma solução 2×10^{-3} M $[Ga^{3+}]$.

4.3. Estudos de Modelagem Molecular Executados no Software Cerius 2.0 no Centro de Tecnologia Mineral (CNPq/MCT) (sob a Supervisão do Prof. Peter Seidl), Visando Entender Porque o KELEX 100 é Seletivo para Gálio na Presença de Alumínio, Índio e Sódio.

A modelagem molecular é uma química que procura visualizar a estruturas de determinadas espécies, analisando a posição no espaço dos átomos que as compõem, podendo, desta maneira, prever certas propriedades químicas e físicas destas.

Com o desenvolvimento da mecânica quântica, o universo microscópico passou a ser estudado com um enfoque diferente. Elétrons agora são descritos como pequenas partículas que apresentam características de ondas e portanto, podem ser descritas como tais. A partir de tal compreensão foram criadas teorias que podem prever as estruturas de moléculas pelo conhecimento das partículas que as compõem e a forma pela qual elas interagem entre si.

Fatores como distâncias e ângulos de ligação, ângulos de torção, entre outros, podem ser traduzidos como funções que ditam o comportamento da energia interna de moléculas, cujos parâmetros dependem dos átomos que estão ligados. O conjunto de tais informações compõe um determinado campo de força, que deve se adaptar ao problema estudado. De posse de um campo de força, pode-se moldar uma estrutura, visando minimizar a energia dos diversos tipos de interações entre os átomos que a compõe. Pode-se simular os mais variados ensaios que dependam da estrutura de um ou mais compostos, desde um espectro de raio-x até adsorção de gases por um zeólito.

Como um fator que pode influenciar no processo de extração do Gálio é a estrutura do complexo de extração (coletor/Gálio), a modelagem molecular se focaliza em tentar relacionar a estrutura deste centro com a possibilidade de melhoria do processo, pelo conhecimento e posterior manipulação desta estrutura.

Como já foi citado, agentes quelantes muito utilizados nas operações de extração de Gálio são os da família dos KELEX (figuras dos anexos 7, 8 e 9) (7-alquila-8-hidroxiquinolina, onde este grupo alquila é composto de uma cadeia hidrocarbônica grande). Tomou-se como base a hidroxiquinolina, pois o estudo tenta se focar no centro de complexação íon-extrator, não levando em consideração os efeitos do radical alquila que conferem hidrofobicidade ao complexo.

A primeira fase do trabalho visou relacionar as estruturas de diversos complexos, geradas por um *software* comercial contendo os íons Ga^{3+} , Al^{3+} , In^{3+} e Na^{+} com a probabilidade destes serem melhor extraídos, se feita uma extração competitiva entre eles em um determinado conjunto extratante/solvente. O *software* CERIUS (5) da Molecular Simulations foi utilizado para realizar os cálculos na simulação tanto dos extratantes como dos complexos.

Esta metodologia não correspondeu às expectativas iniciais, pois somente o complexo com Sódio apresentou uma estrutura tão irregular que justificasse um desempenho tão baixo no processo de extração. Neste ponto do trabalho não conhecia-se ao certo a estrutura dos complexos (octaédrica, bi-piramidal ou tetraédrica). Foram verificadas algumas formas pelas quais o problema seria abordado e também que os complexos com Sódio, independentemente da forma do complexo, sempre apresentavam muitas distorções em relação aos complexos com os outros elementos.

Após um trabalho conduzido em laboratório para determinar-se a forma do complexo, este foi caracterizado como sendo octaédrico com três ligantes. Primeiramente, esperou-se que a diferença de energia de ligação dos diferentes complexos, fossem suficientes para explicar o porquê do complexo de Gálio ser melhor extraído que o de Alumínio. Esta seria a forma mais simples de relacionar a estrutura do complexo com o processo de extração. Esta abordagem não apresentou resultados que pudessem explicar o fenômeno, pois as diferenças de energia foram muito pequenas para justificar o fenômeno (menores que 1Kcal/mol).

Foi constatado que no centro do complexo, onde o íon se ligava aos agentes quelantes, a interação eletrostática entre as espécies eram bem mais fortes no complexo com Gálio que no Alumínio, que poderia explicar a seletividade do extratante em relação a este metal. Uma extrapolação dos resultados foi feita para o elemento Índio, esperando-se comprovar os resultados com testes de laboratório.

A tabela 1 mostra os ângulos (em graus) formados entre os átomos do centro de complexação e a tabela 2, as distâncias (em angstroms) entre eles, fornecidas pelo *software* CERIUS.

Átomo 1	átomo 2	átomo 3	ângulo (Al)	ângulo (Ga)	ângulo (In)
7	31	8	84,9284	81,8546	76,8083
8	31	45	138,5636	128,6848	135,3223
7	31	45	79,8291	78,9287	83,2513
8	31	34	125,0601	136,3076	131,1345
7	31	34	77,7729	81,4031	81,0175
34	31	45	88,9605	86,7327	83,1648
8	31	22	99,4931	98,5658	96,8503
7	31	22	141,7361	140,5373	139,5090
22	31	45	116,1923	70,1582	123,1454
22	31	34	68,5962	119,5194	73,4848
8	31	23	91,3973	92,0144	93,8108
7	31	23	129,0847	132,4094	136,0132
23	31	45	70,0224	134,8206	73,7188
23	31	34	138,8766	70,9829	130,8523
22	31	23	88,9975	87,0480	83,7879

Tabela 1: Ângulos entre os átomos do centro de complexação

átomo 2	distância (Al)	distância (Ga)	distância (In)
31	1,7220	18703	2,0481
31	1,7172	18618	2,0271
31	1,7163	18615	2,0282
31	1,7350	18786	2,0451
31	1,7340	18679	2,0253
31	1,7360	18711	2,0270

Tabela 2: Distâncias entre os átomos do centro de complexação

Nestas tabelas:

átomo 31 → íon metálico

átomo 7 → Oxigênio da primeira molécula de extrator

átomo 22 → Oxigênio da segunda molécula de extrator

átomo 45 → Oxigênio da terceira molécula de extrator

átomo 8 → Nitrogênio da primeira molécula de extrator

átomo 23 → Nitrogênio da segunda molécula de extrator

átomo 34 → Nitrogênio da terceira molécula de extrator

As cargas dos elementos são:

	Al = 1,2012	Ga = 23345	In = 1,9672
O (7)	-0,5132	-0,6163	-0,5556
O (22)	-0,5573	-0,6534	-0,5937
O (45)	-0,5005	-0,6046	-0,5581
N (8)	-0,3116	-0,4361	-0,3594
N (23)	-0,2574	-0,3781	-0,3246
N (34)	-0,2030	-0,3297	-0,2846

Os ângulos e distâncias de ligações com o Sódio não foram listados, pois não se tinha a estrutura exata deste complexo.

Fenômeno da extração parece ser explicado pela avaliação que considera as cargas e as distâncias de ligação (6). O complexo cujos elementos do centro possuem maiores cargas (no caso, o Gálio) e cujas distâncias entre eles não sejam muito grandes, deve ser mais estável que os demais. Considerando que esta estabilidade é determinante na capacidade, do coletor, de coletar mais facilmente este íon em relação aos outros presentes na solução, torna-se possível prever-se o resultado da extração, conhecendo-se as espécies envolvidas no ensaio.

Com base nos resultados deste trabalho inicial, procurou-se visualizar como o Gálio interage com o coletor na solução.

5. CARACTERIZAÇÃO DO LICOR DE BAYER E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS COM BASE NAS INFORMAÇÕES DA LITERATURA

O Licor de Bayer que será utilizado para a extração de gálio por flotação trata-se de um produto da Cia. Brasileira de Alumínio (CBA) que é obtido em escala industrial através do processamento da bauxita oriunda da jazida de Poços de Caldas-MG. Consequentemente, os estudos de caracterização serão centrados neste Licor específico. As informações serão apresentadas e discutidas nas subseções deste capítulo.

5.1. Compostos orgânicos no Licor.

As Bauxitas contêm, em sua composição, Carbono orgânico em diferentes porcentagens, dependendo da sua origem. A presença de compostos orgânicos pode ser explicada pela própria gênese das jazidas de Bauxita.

Estes compostos orgânicos se degradam à compostos mais simples, pela ação das intempéries sobre o jazimento e, durante o processamento de tal mineral, para obtenção de alumina, durante a digestão. A presença de compostos orgânicos é característica de todos os Licores independentemente da origem do minério. É, entretanto, de se esperar que os Licores de usinas que processam minérios de Alumínio (Bauxita) de países tropicais, contenham maior quantidade de ácidos húmicos e seus produtos de decomposição, devido às condições climáticas às quais estas jazidas são sujeitas.

A Bauxita estudada nesta pesquisa apresenta % de Carbono orgânico de 0,86%. Valor muito superior ao de outras bauxitas brasileiras:

ORIGEM	PORCENTAGEM EM PESO DE CARBONO ORGÂNICO (COMO CO₂).
Poços de Caldas	0,86
Mineração Rio do Norte	0,14
Cataguazes	0,44

Segundo a literatura (7), os compostos orgânicos de peso molecular mais alto, no processo de digestão, são decompostos a oxalatos, succinatos e a uma série de compostos heterocíclicos complexos, ácidos carboxílicos e fenolatos. Deste modo, é plausível esperar que o Licor de Bayer contemplado nesta pesquisa seja rico nestes compostos já que trata-se de um Licor proveniente de uma usina que opere utilizando-se do minério de Poços de Caldas.

A importância do conhecimento destes componentes e da quantidade presente reside no fato de que tais compostos consomem soda e reduzem a extração de Alumínio pelo Licor, além de impurificarem a Alumina precipitada. Isto sem contar que eles podem interagir com o Gálio presente, formando outros compostos diferentes do Galato que é o alvo dos coletores para a flotação.

Grocott (8), analisando o Licor da Bauxita de Darling Range (Austrália), com 0,26% de Carbono Orgânico total, concluiu a seguinte sequência de decomposição ao longo do processo:

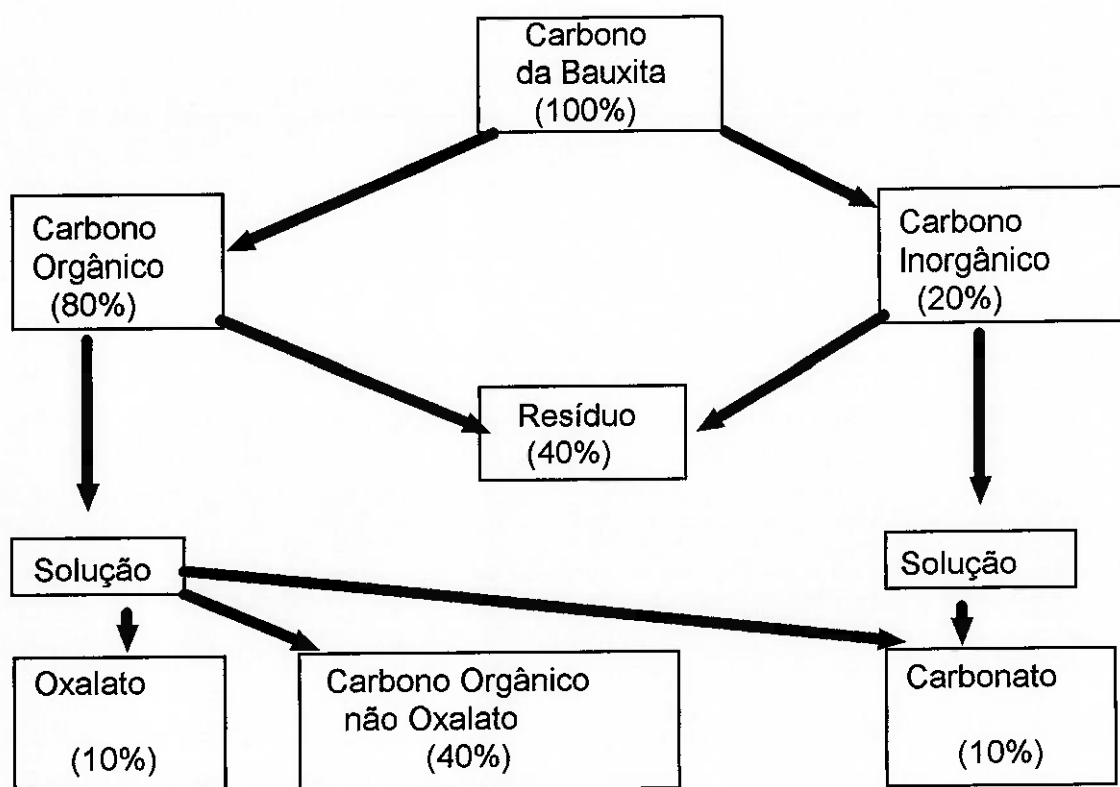


Figura 8: Decomposição da matéria orgânica ao longo do processo Bayer.

Segundo o mesmo autor, antes do processo de digestão, somente 50% dos Oxalatos presentes, no Licor, estavam presentes na Bauxita; os outros 50% são derivados da oxidação de compostos mais complexos. Devido à inexistência de Oxigênio suficiente, nos reatores, para ocorrer a oxidação, esta deve ser causada pelo Fe^{3+} existente na Bauxita.

A grande presença de componentes orgânicos no Licor de Bayer de Poços de Caldas -LBPC-(objeto da caracterização) pôde ser verificada através de medidas de tensão superficial de amostras de LBPC. Devido ao fato do Licor de Bayer, em geral, apresentar uma altíssima concentração de eletrólitos e elevado pH natural ($\text{pH} = 12,26$ à uma temperatura de $20,02^\circ\text{C}$), era de se esperar que, no mínimo, a tensão superficial do licor fosse da ordem de 72 erg/cm^2 , que é a tensão da água destilada que não contém sais inorgânicos dissolvidos. No entanto, conforme pode ser visto no gráfico 1, para o licor "in natura", encontraram-se valores tão baixos quanto $48,0 \text{ erg/cm}^2$, o que evidencia a presença de agentes surfactantes na composição do LBPC.

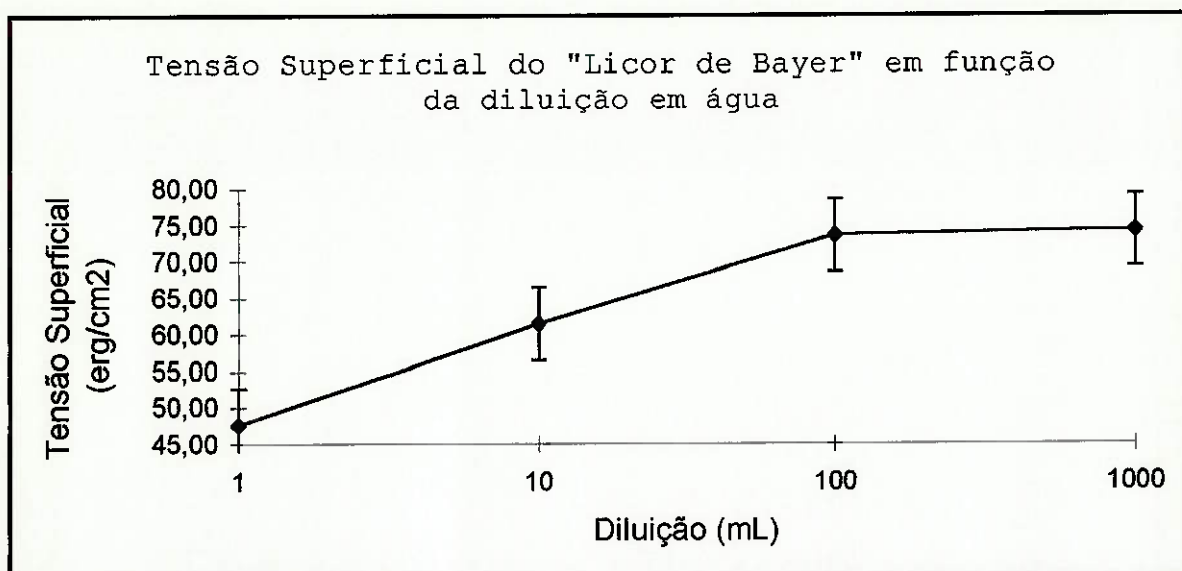


Gráfico 1: Tensão superficial do Licor em função da diluição em H₂O destilada.

Outra evidência da presença de compostos orgânicos é o resultado da fluorescência de raios-X. Como a soma das concentrações presentes, antes da normalização era de 30%, isto pode ser interpretado como sendo, grande parte do restante, composto por matéria orgânica.

Estes dados indicam que os futuros ensaios de flotação serão influenciados pela alta capacidade de geração de espuma do LBPC. Tal característica pode ter influenciado os resultados dos ensaios de flotação.

5.2. A sílica no Licor

Um componente importante do Licor de Bayer é a Sílica (SiO₂). A importância do conhecimento da presença de minerais de silicato solúveis, advém do fato de que a dissolução destes minerais representa um problema de consumo de soda livre e perda de Alumínio devido à precipitação de Sodalita. Cada tonelada de silicatos reativos representa a perda de 1,2 t de álcalis e 0,1 a 0,2 t de Alumina pela formação de Sodalita.

A Sílica não eliminada no processo de dessilificação forma crostas nos evaporadores e nos trocadores de calor, reduzindo seus rendimentos e exigindo constante manutenção destes, para remoção destas crostas.

A análise da Bauxita de Poços de Caldas, feita pela CBA, indica um total de 4,55% de Sílica reativa presente no minério. considerando-se que, na mesma análise, o total de Sílica presente é de 5,53%, esta é uma porcentagem alta. Como pode-se observar no resultado da fluorescência de raios-X, a presença de Al₂O₃ é relativamente alta (30,9%), o que pode ser explicado por esta grande quantidade de Sílica reativa na Bauxita.

5.3. Outros componentes inorgânicos do Licor

No Licor de Bayer podem estar presentes alguns metais como: Ferro, Cobre, Zinco, Molibidênio, Vanádio, Arsênio, Níquel, Cobre e Manganês, entre outros.

Uma análise química feita pela PURIQUIMA LTDA., do Licor, para o projeto Gálio, indicou a presença dos seguintes metais:

Metal	Quantidade
Alumínio	17.8 g/l
Sódio	103 g/l
Vanádio	43 mg/l
Zinco	0.6 mg/l
Ferro	4 mg/l
Manganês	0.6 mg/l
Níquel	4 mg/l
Titânio	<= 1.0 mg/l

Tabela 3: Análise química do Licor de Bayer do projeto Gálio

Uma visão generalizada dos componentes inorgânicos do LBPC é apresentada na tabela 3 obtidos através de uma varredura em fluorescência de raios-X.

Z	% PESO	Erro Est.	Z	% PESO	Erro Est.
$\Sigma Be..F$	0.35	0.05	35+Br	0.16	0.01
11+Na	54.0	0.2	37+Rb	<2e	0.002
13+Al ₂ O ₃	30.9	0.2	39+Y ₂ O ₃	<2e	0.003
14+SiO ₂	2.10	0.07	40+ZrO ₂	0.054	0.005
15+P ₂ O ₅	0.119	0.009	41 Nb ₂ O ₅	<2e	0.003
16+S	0.14	0.01	42+MoO ₃	0.28	0.02
16+SO ₃	0.42	0.03	44+RuO ₄	0.015	0.004
17+Cl	4.44	0.10	47+Ag ₂ O	<2e	0.004
19+K	6.0	0.1	49 In ₂ O ₃	<	
20+CaO	0.069	0.006	53+I	0.23	0.02
22+TiO ₂	<		56+BaO	<2e	0.022
23+V ₂ O ₅	0.18	0.01	$\Sigma La..Lu$	0.030	0.098
25 MnO	<2e	0.003	74+WO ₃	<2e	0.004
26 Fe ₂ O ₃	<		77+IrO ₂	<2e	0.006
31+Ga₂O₃	0.38	0.02	78 PtO ₂	<2e	0.004
33+As ₂ O ₃	0.050	0.010	90 ThO ₂	<2e	0.011
34+SeO ₂	<2e	0.002	92+U ₂ O ₃	0.014	0.005

Tabela 4: Elementos identificados por Fluorescência de Raios-X no LCT da EPUSP - 12/06/96

Nesta tabela: <2e significa que a concentração é <2 Erro Est
Z+El significa que está envolvido numa Σ de
100%
< significa que a concentração é menor que 10
ppm
A soma das concentrações era de 30% antes da
normalização

a) Ferro.

A presença de Ferro III, na Bauxita, interfere pouco na constituição do Licor visto que este não é solubilizado no processo de digestão mas, pode reter álcalis na lama residual e aumentar o volume de material manuseado no processo. O Ferro III reduzido, pelos compostos orgânicos, à Ferro II junta-se ao Ferro II, que também está contido na Bauxita.

O Fe II, por sua vez, encontra-se, na sua maior parte, "dissolvido" no Licor, na forma de hidróxidos coloidais (9) e, uma fração, deste, complexada pelos compostos orgânicos.

Há, ainda, uma fração que apresenta-se como material particulado, que deposita-se com o Ferro coloidal na Alumina precipitada.

O Fe_2O_3 , se é que está presente no licor analisado, o está em quantidade menor que 10 ppm.

b) Titânio

Apesar de ser insolúvel, nas condições de digestão da Bauxita, sendo eliminado na lama vermelha, traços de Titânio dissolvido podem estar presentes no Licor sendo reduzidos junto com o Alumínio. Constitui, portanto, impureza pois é prejudicial à condutividade elétrica do Alumínio.

De fato, os resultados reportam que se existem traços de Titânio, no Licor, as quantidades são menores que 10 ppm.

Na Bauxita lavada de Poços de Caldas, o teor de TiO_2 é de 0.60%.

c) Manganês

O Manganês não parece representar impureza grave no Licor posto que em alguns trabalhos (10, 11) a Pirolusita (que é um mineral de Manganês) é utilizada para oxidação da matéria orgânica presente no Licor.

Mesmo assim, cabe ressaltar que no Alumínio metálico os teores de Manganês aceitáveis são bastante baixos por afetar a condutividade elétrica do Alumínio.

As Bauxitas analisadas para o projeto Gálio apresentam um teor de 0,46% de MnO_2 e no Licor a presença de Manganês é de 0,6 mg/l, segundo análise feita pela PURIQUIMA LTDA.

d) Vanádio

A concentração de Vanádio no Licor de Bayer varia entre 0,5 a 3,0 g/l, de acordo com os teores de Vanádio solúveis em álcalis existentes na Bauxita (12).

Na Bauxita o V_2O_5 estava presente numa quantidade de 0.019%.

Na recuperação de Gálio por resinas de troca iônica no projeto Gálio, o Vanádio representa uma impureza pois, a resina utilizada (ES-346) e as similares nacionais são contaminadas por este e têm o seu tempo de vida útil reduzido (13).

e) Urânio e Tório

A maior parte destes elementos, presentes na Bauxita, precipita na lama vermelha. O Tório é insolúvel em meio alcalino mas, o Urânio forma uranatos solúveis que acompanham o Alumínio no Licor.

Preocupado com a aplicação da Alumina nos sistemas eletrônicos, Sato (14) estudou a presença de emissores de partículas a no Licor e pôde constatar que o Urânio parece estar associado à compostos orgânicos no Licor e eliminou todo o Urânio, da Alumina, eliminando a matéria orgânica do Licor. Nos Licores por ele estudados, os teores de Urânio eram da ordem de 1,5 ppm, quantidade esta, já prejudicial.

5.4. Determinação da densidade do Licor de Bayer

A densidade real de licor de Bayer foi determinada no laboratório de Tratamento de Minérios e Resíduos Industriais do Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP.

Para esta determinação pesou-se um balão de 100 ml (vazio), em uma balança de precisão. Em seguida, encheu-se o balão com a amostra de Soda Fraca, que estava à uma temperatura de 19° C e, pesou-se, novamente, o balão.

O resultado foi o seguinte:

Peso do balão	73,68 g
Peso do líquido	120,96 g

Desta maneira, a densidade da amostra do licor de Bayer do projeto Gálio é 1,2 g/cm³.

Se nos reportar-mos à figura 2 notaremos que este número aproxima-se bastante do determinado por Zambo para uma temperatura de 20°C

5.5. Como a Caracterização do LBPC pode auxiliar na escolha do coletor apropriado para flotação de gálio ?

Como é sabido, a escolha do reagente, em qualquer processo de flotação, é um fator de significativa importância para o sucesso do que pretende-se.

Na flotação iônica deve-se sempre usar um coletor catiônico (aquele que possui a sua porção polar carregada positivamente) para coletar ânions e, um coletor aniônico para coleta de cátions.

Em soluções contendo íons é difícil conhecer-se, ao certo, a forma em que cada íon apresenta-se. É freqüente acontecer de cátions encontrarem-se complexados por ânions da solução ou, hidrolisados. Assim, um cátion metálico apresentar-se-á, por exemplo, na forma de um ânion complexo (15).

Este fato é bastante importante no nosso caso já que, no Licor de Bayer, o Alumínio e o Gálio apresentam-se como ânions complexos $[Al(OH)_4]^-$ e $[Ga(OH)_4]^-$ ou em outras formas mais complexas, como já foi mencionado.

Outro fator importante, na escolha do coletor, é o tamanho da sua cadeia hidrocarbônica, pois quanto maior for esta, maior será sua capacidade de redução da tensão superficial (regra de Traubbe), além de proporcionar maior insolubilidade ao composto formado com o coligendo e menor concentração micelar crítica.

O complexo $[Ga(OH)_4]^-$ é bastante estável e, portanto, as reações que dependem da sua dissociação para acontecerem são termodinamicamente desfavorecidas. Existem duas estruturas químicas que constituem reagentes seletivos para o Gálio: a 8-hidroxinolina e, a amidoxima cujas estruturas estão representadas nas figuras 10 e 11, respectivamente. A amidoxima é uma substância anfótera e, em meio fortemente alcalino forma sais que podem ser isolados (16).

Sebba (15) indica sais de amônio quaternário como coletor do Gálio na flotação iônica, devido às condições em que este se encontra no licor. Tais sais formam par iônico com o Galato complexo e assim, as condições para que ocorra a flotação são favorecidas.

5.6. Técnicas Utilizadas para a Caracterização do Licor.

a) Caracterização por espectrofotometria no ultravioleta e no visível.

No laboratório do projeto Gálio existe um equipamento de espectrofotometria no ultravioleta e no visível, Perkin Elmer Lambda 11, que possui as seguintes características:

• Faixa de leitura	0 a 100% T -3,000 a 3,000 A
• Lâmpada de Deutério	200 a 326 nm
• Lâmpada de Halogênio	326 a 900 nm
• Resolução	0,1 nm
• Fenda de abertura fixa	2 nm
• Monocromador holográfico	1053 linhas/mm
• Cubeta	10 mm de caminho ótico
• Velocidades de leitura	30, 240, 960, 2880 nm/min

Este equipamento está conectado à um microcomputador 486 que possui o programa (PECSS) desenvolvido pelo próprio fabricante.

Foi feita uma tentativa de identificação, principalmente dos compostos orgânicos presentes no Licor, por este método já que a identificação destes dariam uma idéia de como o Gálio estaria complexado por estes. A interpretação dos resultados tornou-se praticamente impossível para a equipe que não possuía conhecimentos profundos de tal técnica. Desta maneira optou-se por tentar outras técnicas.

b) Fluorescência de Raios-X.

Quando um feixe de raios-X atinge uma amostra, ele comporta-se de várias maneiras. Primeiramente, ele pode permanecer na forma de fótons, que desviam-se da sua trajetória inicial (espalhamento). Podem, ainda estes fótons, serem absorvidos pelos átomos graças ao processo de absorção fotoelétrica, levando à emissão de radiação fluorescente. Detectores convertem, a radiação fluorescente, em pulsos elétricos que são amplificados e acionam circuitos de contagem, proporcionais ao tempo de leitura e à concentração do elemento emissor na amostra. Os resultados são comparados à amostras de teores conhecidos e a concentração do elemento pesquisado é determinada (18).

c) Medidas de tensão superficial.

Os métodos para medida de tensão superficial podem ser divididos em estáticos e dinâmicos. Os dinâmicos são subdivididos em métodos onde a película é rompida durante a medida e, métodos onde a superfície encontra-se em movimento durante a medida (19).

As medidas foram feitas no Laboratório do Departamento de Engenharia Química da EPUSP, sob orientação da Prof^a Patrícia Matai. Foi utilizado um equipamento de medida de tensão superficial dinâmica (método do anel). O tensiômetro é da marca KRÜSS GmbH Hamburg. O método é escrito à seguir.

O líquido, do qual deseja-se medir a tensão superficial, é colocado em uma cubeta de vidro, que fica apoiada num suporte. Um anel de platina é colocado na superfície do líquido e, em seguida puxado para cima, medindo-se, através de uma balança de torsão, a força necessária para destacar o anel da superfície que é o trabalho necessário para levar-se moléculas, da solução, à sua superfície (tensão superficial).

As medidas foram feitas para a soda tal qual e para soda diluída em 10, 100 e 1000 ml e os resultados são mostrados na tabela 5.

Diluição (mL)	Tensão Superficial (erg/cm ²)
1	47,63
10	61,50
100	73,63
1000	74,25

Tabela 5: Medidas de tensão superficial do Licor de Bayer

6. Flotação iônica.

O fenômeno da flotação iônica foi observado pela primeira vez, por Langmuir & Schaeffer, quando observaram que diminutas concentrações de íons metálicos alteravam significativamente as monocamadas de ácido esteárico adsorvidas na interface ar/água. Concluíram que a alteração observada era pela concentração de íons surfatantes e os respectivos contra-íons (35). Em 1962, Sebba (15) sugeriu o fenômeno como meio para concentrar íons em solução aquosa, pela formação de uma espuma bem drenada, rica na interface, em espécies metálicas, mediante o uso de um surfatante adequado.

A flotação iônica é um processo que combina um processo químico, interação entre o coletor e o íon a ser removido, com um processo físico-químico, que controla as propriedades de superfície deste último e a sua flotabilidade (36). Neste processo, íons metálicos desprovidos de atividade superficial (coligendos), são removidos de soluções diluídas, mediante a adição de um surfatante iônico. Em seu trabalho pioneiro, Sebba faz uma distinção entre flotação iônica e flotação de minerais: a flotação de minerais é utilizada para concentrar partículas sólidas em suspensão aquosa. O produto final da flotação de minerais, é o mesmo que existia no início do processo. A flotação iônica, é utilizada para coletar material em solução, às vezes em forma coloidal, na fase aquosa. O produto final, aqui, é uma substância química diferente do íon original em solução. Na flotação iônica, o que acontece, de maneira bastante simplificada, é adição do coletor, que reage com o íon em solução e forma um composto insolúvel. Tal composto é coletado por bolhas de ar introduzidas no sistema através de um mecanismo apropriado de aeração.

Segundo Sebba (15), na flotação iônica deve-se sempre usar um coletor catiônico (aquele que possui a sua porção polar carregada positivamente) para coletar ânions e, "mutatis mutandis" um coletor aniônico para coleta de cátions.

Outro fator importante, na escolha do coletor, é o tamanho da sua cadeia hidrocarbônica, pois quanto maior for esta, maior será sua capacidade de redução da tensão superficial (regra de Traubbe), além de proporcionar maior insolubilidade ao composto formado com o coligendo e menor concentração micelar crítica.

Segundo Berg & Downey (26)(27)(28), na flotação de clorocomplexos do grupo da platina, com sais de amônio quaternário, os melhores resultados foram obtidos quando usou-se coletores contendo de 14 a 15 carbonos na cadeia enquanto que Grieves et al (33) obtiveram seus melhores resultados, na flotação de ânions ($\text{CrO}_2\text{-4}$ e $\text{Cr}_2\text{O}_2\text{-7}$), com 16 carbonos.

6.1. Variáveis Operacionais na Flotação Iônica.

Em se tratando de flotação, é sabido que existem variáveis que afetam o processo e que, portanto, devem ser estudadas e observadas para se conseguir efetivo controle do processo tanto a nível de bancada como industrial.

Rubin et al (34)(35), estudaram variáveis no processo de flotação de íons de cobre II, com laurilsulfato de sódio e, a partir destes estudos, propuseram uma equação de primeira ordem, que foi mais tarde comprovada por Charenwicz et al (36), para avaliar o efeito de cada variável no processo:

$$\log (M-R) = \log M - k_r t$$

onde: M = fração máxima removida = $1 - C_m/C_o$
 R = fração de coligendo removida = $1 - C/C_o$
 C = concentração de coligendo no tempo t
 C_m = concentração final do coligendo¹
 C_o = concentração inicial do coligendo
 k_r = velocidade a reação

E, com base nesta equação e nos resultados dos estudos, estabeleceram o efeito das variáveis no processo, em termos de M e k_r , de acordo com a seguinte tabela:

Efeito das Variáveis no Processo.

Variável	M	k_r
concentração de colector	+	0
temperatura	0	0
vazão de gás	0	+
força iônica	+	+
pH	?	0

Tabela 6 - Efeito das variáveis no processo de flotação iônica

¹ Coligendo é substância coletada.

a) Concentração de coletor: Nas condições dos experimentos feitos por estes autores, os resultados indicaram que, na flotação iônica, a concentração de coletor afeta diretamente o rendimento do processo.

Entretanto, um excesso de coletor prejudica o processo porque:

i. Poderá ocorrer disputa entre os íons do coletor e do subtrato², por espaço nas bolhas de ar;

ii. Poderá ocorrer a formação de micelas (entende-se por micelas, agregados que se formam quando uma certa concentração de coletor é excedida. As partes apolares da molécula de reagente se atraem e formam estruturas que possuem uma configuração onde as partes polares da molécula ficam voltadas para a solução e as apolares dispostas internamente, ligadas entre si (39)), se for excedida a concentração micelar crítica (cmc), fato que prejudica a flotação.

Walling et alli (37), explicam a falta de repetitividade nos resultados de suas experiências, recorrendo ao conceito de formação de micelas, que dificultou a coleta do metal.

Moroi (38), citando Corrin, apresenta algumas definições de concentração micelar crítica (CMC). Uma delas é: CMC é a concentração total de tensoativo na qual um número pequeno e constante de moléculas encontra-se na forma de agregados.

b) pH de Flotação: Esta deve ser considerada como sendo a variável mais importante do processo, pois com a variação do pH, ocorrem variações na carga do íon, inclusive a inversão da sua carga e, a formação/dissociação de complexos. Ainda, pode ocorrer a formação de precipitados. Baarson & Ray (40), estudando a influência do pH na flotação iônica, verificaram que havia um determinado valor de pH, em que o metal precipitava em forma de hidróxido de metal e, assim desenvolveram o processo de flotação de precipitados, que pode ser feita precipitando, diretamente os íons à serem removidos, pelo controle do pH, ou indiretamente, introduzindo-se outros íons, ao sistema, que precipitarão os íons à serem flotados (39).

O pH afeta, também, o comportamento dos coletores:

i. Os ácidos fracos, são pouco ionizáveis em meio ácido, portanto não são efetivos nestas condições;

ii. As aminas, têm sua ação coletora reforçada em pH alcalino, por causa da presença do íon amínico (+), para coletar cátions metálicos, quando estes já se encontram hidrolisados (30).

c) Força iônica: O efeito da força iônica na flotação de íons, é mostrado na figura 04, onde Rubin et alli (41), variaram a força iônica, com NaClO_4 e HClO_4 , numa faixa de 0.0013 a 0.26.

De uma maneira geral, há consenso entre os autores em afirmar que o rendimento da flotação se reduz com o aumento da força iônica.

²Subtrato, é o produto da coleta por flotação iônica (sublatação).

d) Vazão de Ar: Rubin et alli (41), estudaram esta variável, na flotação de íons Cull com o lauril sulfato de sódio e concluíram, contrariamente à Sebba, que vazão de ar que alimenta o processo de flotação iônica influencia a cinética do processo, porém, não a porcentagem removida.

e) Fator Φ : O fator Φ , é relação coletor/coligendo.

Na flotação iônica a relação ótima coletor/coligendo, definida por Gopalratman et alli (42), deve ser, no mínimo, estequiométrica. Entretanto, experimentalmente, esta relação é maior que a estequiométrica, devido ao fato que o coletor pode aderir à bolha, antes de reagir com o íon a ser extraído. Neste caso, se fosse utilizada a relação estequiométrica, esta seria insuficiente para a flotação ótima dos íons.

7. APLICAÇÃO DA FLOTAÇÃO IÔNICA E FLOTAÇÃO DE PRECIPITADOS À RECUPERAÇÃO DE METAIS E TRATAMENTO DE EFLUENTES

Esses métodos representam importante avanço tanto na recuperação de metais quanto no tratamento de efluentes. Permitem o uso de equipamento relativamente simples, adequados para o uso em escala de grandes volumes, como é a característica da indústria minero-metalúrgica. A flotação de precipitados emprega quantidades reduzidas de reagentes, além de empregar freqüentemente reagentes mais econômicos.

São adequados para o trabalho em soluções diluídas e também para aplicações em química analítica, permitindo separações eficientes entre elementos químicos semelhantes.

Embora exista uma literatura abundante sobre a aplicação destes métodos não foi localizada nenhuma aplicação industrial de grande porte, problema este reconhecido por importantes autores (25). Esta falta de aplicação pode ser fruto da conhecida resistência dos mineradores em todo o mundo em experimentar novas tecnologias ou ao fato de ser ainda mais econômico o uso da precipitação, mesmo com utilização de sulfetos.

Pode-se mesmo tecer considerações para os vários casos paralelos de resistência a aplicação de novas tecnologias como é o caso da lixiviação bacteriológica e o aproveitamento do fosfogesso que permaneceram dezenas de anos nas prateleiras dos laboratórios antes que alguém se dispusesse a aplicá-los em escala industrial.

7.1. Aplicação à recuperação e separação de ouro e dos metais do grupo da platina

Berg e Downey realizaram extenso trabalho procurando adaptar o processo de flotação iônica à separação do ouro e dos metais do grupo da platina (26, 27 e 28).

Seu trabalho, destinado principalmente à aplicação em Química Analítica abrangeu os cloro-complexos de Au(III), Pt(IV), Pd(II), Ir(IV), Ir(II) e Rh(III). Foram empregados sais de amônio quaternário nos quais os autores variam a cadeia do ácido graxo principal de C8 até C18 e os demais radicais alquila do sal de grupos metila até butila.

Utilizando-se de concentrações variáveis de ácido clorídrico e cloreto de sódio, entre 0,01 e 3M, puderam confirmar que a força iônica afeta negativamente o rendimento da flotação destes metais com excessão do ouro cuja flotação inicialmente decai com o aumento da força iônica mas em concentrações acima de 0,5M os rendimentos retornam aos valores iniciais. Estes resultados indicam que é possível obter-se separações quantitativas entre Au(III), Pt(IV), Pd(II), Ir(IV), Ir(II) e Rh(III).

7.2. Aplicação ao tratamento de efluentes industriais

Esta é a aplicação mais estudada e com grande número de publicações originárias de vários países e abordando efluentes industriais diversos mas com grande enfoque na remoção de metais pesados e também de ânions considerados altamente poluentes como é o caso dos cianetos e cromatos.

As aplicações, aparentemente com maior probabilidade de sucesso, podem ser a de flotação de colóides, onde se destacam o uso do hidróxido de ferro e de alumínio coloidais para a remoção de metais pesados.

Castro Silva (29) estudou o tratamento dos efluentes da Indústria Paraibuna de Metais, contendo 1850 mg/L de zinco; 3,6 mg/L de chumbo; 36,1 mg/L de cádmio, 48 mg/L de ferro e 2000 mg/L de sulfatos, com um pH=1,3. Tratava-se portanto de um efluente com elevada carga de metais pesados em que particularmente o cádmio e o chumbo encontram-se em níveis muito acima dos aceitos pelas entidades fiscalizadoras do meio-ambiente.

Utilizando sulfeto de sódio e dizitona como agentes precipitantes e cloreto de dodecilamina e oleato de sódio como coletores foi possível obter um efluente que atende as exigências de controle ambiental. Os melhores resultados foram obtidos com misturas de sulfeto de sódio e dizitona como precipitantes e dodecilamina como coletor.

7.3. Aplicação da Flotação Iônica à Recuperação de Gálio

Para a recuperação do Gálio das soluções de aluminato de sódio na indústria de alumínio, a flotação iônica pode ser um método alternativo, já que trabalha com a "soda fraca" (Licor de Bayer) nas condições de operação da usina. O aproveitamento do Gálio, deve ser feito de modo a preservar as características das soluções alcalinas, sem a adição de reagentes que se incorporem à lixívia ou que alterem sua composição química, devido às limitações tecnológicas impostas pela indústria do Alumínio (43)(44).

O Gálio apresenta-se, em soluções fortemente alcalinas (que é o caso do Licor de Bayer), na forma de galato $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ ou em compostos polimerizados desta estrutura unitária. Sendo o complexo $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ muito estável, as reações que dependem da sua dissociação para se completarem, são termodinamicamente desfavorecidas, o que é uma das dificuldades de extração por solventes do Gálio, com KELEX 100, onde extrai-se o Ga^{3+} (45).

Há uma certa dificuldade para encontrar um coletor ideal para Gálio, nestas condições.

Na extração, de Gálio, por solventes, ou mesmo por resinas de troca iônica, são muito empregadas, segundo a literatura (27)(46)(47), a 8-hidroxiquinolina e seus derivados e, compostos contendo radicais amdoxima. Seria de se esperar, que eses reagentes funcionassem também com a flotação iônica de Gálio.

Sebba (48) indica sais de amônio quaternário como coletor do Gálio na flotação iônica, devido às condições em que este se encontra no licor.

Koide (49), sintetizou tensoativos com estrutura 5 alquil 8 hidroxiquinolina, para utilizá-los na floação iônica de Gálio. Os resultados não foram muito animadores, já que obteve uma boa seletividade de Gálio somente em $\text{pH}=3$. Em $\text{pH}=7$, a flotação do Gálio é muito semelhante à do aluminato. Em meio fortemente alcalino não obteve sucesso, já que estes compostos são insolúveis nestas condições.

Rivera (50) utilizou 8 hidroxiquinaldina (composto derivado da 8 hidroxiquinolina), porém este composto só pode ser usado até $\text{pH}=11$ porque acima disto o complexo formado é solúvel.

Masuyama et alli (51)(52)(53) estudaram a aplicação de tensoativos contendo radicais amidoxima, à flotação iônica de Gálio. Sintetizaram uma série enorme de compostos e selecionaram três que apresentaram os melhores resultados:

(1) 3 dodecil[trisoxi] propionamidoxima

(2) 4, 15, 18, 21, 24, 27, 30 heptaoxahentriacontanamidoxima

(3) 5 [(dodeciloxi)metil] 4, 7, 10, 13, 16 pentaoxaheptadecanamidoxima, obtendo bons resultados na separação Ga/Al em meio fortemente alcalino.

Comparando os três reagentes, concluíram que o primeiro (3 dodecil[trisoxi] propionamidoxima) foi o que apresentou melhores resultados, em termos de separação Ga/Al e de recuperação de Gálio.

Conseguiu, ainda, melhorar a recuperação aumentando a concentração de coletor adicionando-o em várias porções. Partiram de uma solução contendo a relação molar Al/Ga 5:1 e, a reduziram para 2.4:1.

8. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

8.1. Equipamento Utilizado para Ensaios de Flotação de Íons.

O equipamento que foi utilizado para os ensaios de flotação é um equipamento construído especificamente para este projeto e foi projetado e construído, segundo as recomendações de Sebba em sua publicação "Ion Flotation" (15).

Consiste de uma célula de flotação de vidro, que contém, em sua base, uma placa porosa que é por onde o gás é injetado. O gás utilizado é o N_2 , que chega até a célula por meio de uma mangueira. A figura do anexo 11 mostra um esquema da célula de flotação iônica. A fonte de N_2 está, também, conectada à um rotâmetro de alta precisão. Existe uma segunda célula de flotação de íons com características semelhantes à utilizada.

As características das células são as seguintes:

	Célula 1	Célula 2
Volume total	3000 ml	4000 ml
Diâmetro	150 mm	155 mm
Volume útil	2470 ml	3400 ml
Diâmetro da placa porosa	60 mm	50mm
Porosidade da placa	3	4
Altura máxima acima da placa	140 mm	180 mm

O modelo, que tem o diâmetro bastante superior ao diâmetro do dispersor, permite que a ascensão das bolhas de ar se dê em linha reta evitando, assim, o seu contato com as paredes da célula.

A diferença de porosidade entre as duas placas é devida ao fato de que a literatura cita, na maioria dos trabalhos, a utilização de placas de porosidade 4. Entretanto, a placa de porosidade 3 permite trabalhar-se, correndo-se menos risco de explosões devidas a entupimentos e sobrepressão, mesmo com vazões maiores.

A porosidade da placa é um fator que parece não influenciar muito os resultados já que Pinfold, in Lemlich (20) afirma que, utilizando placas de porosidade maior, Grieves obteve resultados tão bons quanto Sebba, que utilizou-se de placas de porosidade mais fina.

Matis (21) cita um equipamento mais complexo, que também foi utilizado por vários outros autores, onde a solução é colocada num vaso sob pressão e, depois é enviada à célula de flotação. Tal equipamento foi desenvolvido pelo U. S. Bureau of Mines.

8.2. Testes de Flotação

Ensaios de flotação foram executados com o coletor oleato de sódio, dodecil sulfato de sódio, ácido láurico, acetato de eteramina e o coletor sintético. Devido ao fato da amostra de coletor sintetizada pelo prof. Peter Seidl ser de apenas 5 gramas, julgou-se temerário gastar a amostra em ensaios preliminares, quando a equipe ainda estava se familiarizando com o equipamento, e testando variáveis operacionais de cunho hidro e aero-dinâmico (vazão de gás). Um problema adicional nesta etapa foi a dificuldade de se executarem análises de Gálio para a flotação e ao mesmo tempo executarem-se análises relativas à caracterização do Licor. Deste modo, dispendeu-se tempo, buscando análises rápidas qualitativas capazes de nortear a flotação.

a) Definição da Vazão de Ar.

Executaram-se ensaios de flotação com oleato de sódio (16 mg/l) variando-se a vazão de ar. Buscou-se um compromisso entre a distribuição das bolhas na polpa, altura da espuma formada e operacionalidade do teste. Chegou-se à conclusão de que a vazão de Nitrogênio mais adequada é a de 2,0-3,0 l/min. Deste modo, adotou-se a vazão de 2,5 l/min como padrão para todos os ensaios.

b) Pesquisa de Melhor Concentração de Oleato de Sódio.

Executaram-se ensaios de flotação com oleato de sódio nas concentrações: 4 mg/l, 8 mg/l, 16 mg/l, 32 mg/l, 64 mg/l, 128 mg/l. Através das determinações qualitativas da concentração de gálio na espuma, no afundado e na alimentação, verificou-se:

i. Para concentrações menores que 32 mg/l a intensidade da coloração “rosa” na espuma versus no afundado sugerem que a dosagem de coletor adotada foi muito pequena para se flotar gálio. Muito provavelmente o oleato de sódio flutou outros íons presentes, como por exemplo o alumínio.

ii. Para concentrações maiores que 32 mg/l verificou-se a presença de gálio na espuma (evidenciada pela coloração do precipitado “rosa” nos ensaios qualitativos). Simultaneamente os ensaios qualitativos mostraram diminuição do teor de gálio no afundado.

iii. Para concentração igual a 32 mg/l, verificou-se um máximo teor de gálio na espuma, mas em virtude de existir ainda muito gálio no afundado, a conclusão que se chegou é que o oleato de sódio não é um coletor seletivo para o gálio, uma vez que, se baixarmos a concentração de coletor para valores menores que 32 mg/l, não ocorre flotação de gálio. Enquanto que se aumentarmos a concentração para valores maiores que 32 mg/l, flota-se quase todo o gálio presente na alimentação, mas flotando-se também outros íons. Esta situação parece bem típica do tratamento de minerais, onde os parametros teor e recuperação são sempre conflitantes em sistemas onde o coletor é pouco seletivo.

Além dos parâmetros acima descritos foram variados o tempo de condicionamento, a concentração de coletor e o tempo de flotação.

9. METODOLOGIA UTILIZADA PARA ANÁLISES QUALITATIVAS E EXPEDITAS DA PRESENÇA DE GÁLIO

Como as análises para Gálio presente nos resultados de ensaios de flotação não poderiam ser feitas à todo momento, optou-se por fazer uma análise qualitativa que nos desse uma idéia da presença de tal elemento.

A literatura é bastante rica em métodos para detecção de tal elemento em meio ácido.

O corante Rodamina, em meio ácido, forma compostos laranja-violeta extraíveis em benzeno, com Ga(III), Au(III), Sb(V) e Fe(III). Onishi (22) descreve testes para a detecção de Gálio com Rodamina.

Charlot (23) também recomenda o uso da reação de Rodamina como um teste qualitativo para o reconhecimento do Gálio em meio ácido clorídrico e extração com benzeno.

Para o uso deste método utiliza-se benzeno P.A., uma solução de Rodamina-B (0,25 g do corante em 250 ml de água desmineralizada e completa-se o volume a 500 ml com HCl concentrado).

A extração seletiva do Gálio dá-se colocando-se uma alíquota (3 gotas) da solução que deseja-se analisar; em seguida, adiciona-se HCl para ter-se uma concentração final de aproximadamente 6M. Adiciona-se, ainda, uma gota de $TiCl_3$, agita-se e adita-se 1 gota da solução de Rodamina e faz-se a extração com 10 gotas de benzeno. Após a separação das fases transfere-se uma ou duas gotas à um pedaço de papel de filtro. Como a evaporação do benzeno é muito rápida, mesmo em temperatura ambiente, uma mancha rosa pode ser observada dependendo da concentração de Gálio. Quando esta mancha não puder ser vista à luz do dia, recorre-se a uma lâmpada UV instalada em uma caixa de madeira, com paredes internas pintadas de preto (24). Uma amostra deste procedimento está no anexo 12.

10. RESULTADOS

Os resultados dos ensaios de flotação realizados no equipamento para flotação de íons são apresentados na tabela 7.

Coletor	Concentração (mg/L)	Rel. molar	Teor de Ga do afundado	Recuperação de Ga
Oleato de Sódio	370	0,4	161	13%
Oleato de Sódio	740	0,9	166	10%
Oleato de Sódio	1480	1,7	178	3%
Oleato de Sódio	2220	2,6	188	0%
Sintético	300	0,35	192	0%
Sintético	600	0,7	165	10%
Sintético	1569	1,8	162	12%
Laurato de Sódio	740	1	180	2%
Laurato de Sódio	1480	2	161	13%
Laurato de Sódio	2220	3	187	0%
Dodecil Sulfato	761	1	184	0%
Dodecil Sulfato	1522	2	160	13%
Dodecil Sulfato	2283	3	169	8%

Tabela 7 - Resultados dos ensaios de Flotação quanto à Recuperação de Ga

Desta tabela acima tiramos os gráficos dos anexos 1 a 6.

No gráfico do anexo 1 vemos que para relações molares da ordem de 1:1 temos os mesmos valores de recuperação de Ga para os coletores Oleato de Sódio e Sintético. Todavia o Coletor Sintético apresenta sensível elevação na recuperação para relações maiores que 1, com a tendência de aumentar estes valores enquanto que para o Coletor Oleato de Sódio estes valores vão decrescendo até ficarem nulos em relações acima de 2,5:1 (mols de coletor:mols de Ga).

No anexo 2 apresenta-se a mesma comparação feita anteriormente mas para o coletor Laurato de Sódio que apresenta valores de recuperação crescentes até aproximadamente 0,6:1 de relação estequiométrica tendo uma queda sucessiva a valores nulos.

Da mesma maneira apresentamos os resultados no anexo 3 onde nota-se que os valores de recuperação de Ga para ensaios com o coletor Dodecil Sulfato de Sódio são crescentes até atingir os valores de relação aproximadamente 0,6:1 enquanto que o coletor sintético continua com a tendência de aumentar os valores de recuperação de Ga.

Dos gráficos comentados acima foi elaborada a tabela 9 onde há a comparação dos teores de gálio, alumínio e sódio para os precipitados coletados nos ensaios que forneceram os melhores valores de recuperação.

Coletor	Teor de Ga (ppm)	Teor de Al (%)	Teor de Na (%)
Sintético	755	8,58	45,10
Oleato de Sódio	727	5,54	32,20
Laurato de Sódio	456	5,68	27,70
Dodecil Sulfato	489	26,10	24,90

Tabela 8 - Teores de Ga, Al e Na nos melhores concentrados

Da tabela 8 foram plotados os diagramas dos anexos 4, 5 e 6, onde se relaciona os teores dos elementos acima para os vários coletores ensaiados no trabalho.

Do anexo 4 podemos concluir que os coletores que mais possuem teor gálio são os ensaios com os coletores sintético e oleato de sódio sendo que o coletor sintético apresenta um valor um pouco maior que o oleato de sódio.

Da mesma maneira nota-se que indiscutivelmente o coletor Dodecil Sulfato de Sódio é mais seletivo para alumínio sendo que os outros coletores não apresentam valores que sejam notados.

Nota-se também que para teores de sódio há uma decrescência partindo do maior valor para o coletor sintético, acompanhado pelo oleato de sódio, em seguida o coletor laurato de Sódio e com o menor valor para o coletor dodecil sulfato de sódio.

11. CONCLUSÕES

O domínio da tecnologia de produção de gálio de alta pureza é um grande desafio e aceito por muitos países, mesmo sabendo-se que há atualmente uma superprodução de gálio e um excesso de capacidade instalada muito superior à demanda. No momento assiste-se uma queda nos preços bastante significativa. No entanto após a queda de consumo verificada no início dos anos 90 com o fim da guerra fria em 1994 já houve importante aumento de consumo em relação aos anos anteriores. Mesmo assim muitos países insistem em produzir gálio, ainda que em pequenas toneladas para garantir o domínio desta tecnologia para garantir o domínio desta tecnologia cujo efeito se faz sentir nas áreas mais modernas e avançadas do desenvolvimento tecnológico.

É evidente que a implantação dos processos de flotação de íons e outros processos de separação por espumas representam uma alternativa importante em vários campos da hidrometalurgia, tratamento de efluentes e até purificação de água flotando-se os íons dos sais presentes.

Ao nosso ver o resultado mais valioso deste trabalho foi a determinação de melhores condições operacionais para o processo e a exequibilidade da flotação de íons para a recuperação do metal gálio.

Analizando as várias amostras dos precipitados concluímos que para o coletor sintético os concentrações de gálio são elevadas e este coletor desenvolvido e sintetizado em laboratório possui os melhores resultados quanto à recuperação de gálio.

12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) SANSÃO, A.M.M. Relatório de atividades do período Agosto/95-Janeiro/96. São Paulo, 1996.
- (2) TEODORESCU, R. Gálio. CETEM-Contribuição técnica. Rio de Janeiro, 1988.
- (3) ZAMBO, J. Structure of Sodium Aluminate Liquors; Molecular Model of the Mechanism of their Decomposition. Light Metals, 1986, 199-215. Proceedings of the Technical Sessions Sponsored by the TMS-Light Metals Committee at the 115th. Annual Meeting New Orleans, Louisiana, 1986.
- (4) SHEKA, I. A.; Chaus, I. S. and Mityureva, T. T. The Chemistry of Gallium. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966.
- (5) MOLECULAR SIMULATIONS, INC, User Manual CERIU Version 3.2 (1994)
- (6) BORGES, P.P. and Masson, I.O.C. Solvent Extraction of Gallium with KELEX-100 from Brazilian Weak Sodium Aluminate Solution-Centro de Tecnologia Mineral CETEM (1993).

- (7) FOSTER, B.J. and Roberson, M.L. Removal of HMW Organic Compounds by Partial Wet Oxidation. Light Metals, 1988, 79-85. Proceedings of the Technical Session by the TMS-Light Metals Committee at the 117th. TMS Annual Meeting, Phoenix, Arizona, 1988. Larry G. Boxall, Editors.
- (8) GROCOTT, S. C. Bayer Liquor Impurities: Measurement of Organic Carbon, Oxalate and Carbonate Extraction from Bauxite Digestion. Light Metals, 1988, 833-841. Proceedings of the Technical Session by the TMS-Light Metals Committee at the 117th. TMS Annual Meeting, Phoenix, Arizona, 1988.
- (9) MOELLER, W.J. and Cohen, A.J. Analytical Applications of 8-Hydroxyquinoline Derivates of Gallium and Thallium. Analytical Chemistry, 22 (5), 1950, 686-90.
- (10) STUART, A. D. and Tran, T. Manganese Dioxide oxidation of Organics in Bayer Liquors. Light Metal, 1988, 79-85. Proceedings of the Technical Session by the TMS-Light Metals Committee at the 117th. TMS Annual Meeting Phoenix, Arizona 1988. Larry G. Boxall, Editors.
- (11) TRAN, T.; Chouzadjian K.A; Stuart, A.D. and Swinkles. D.A.J. Oxidation of Organics in Simulated Bayer Liquors Using Manganese Dioxide Ore. Light Metal, 1986, 217-223. Proceedings of the Technical Sessions Sponsored by the TMS-Light Metals Committee at the 115th. Annual Meeting New Orleans, Louisiana 1986.
- (12) RIVEROS, P.A. Recovery of Gallium from Bayers Liquor with an Amidoxime Resin, Hydrometallurgy, 25, 1990, 1-18.
- (14) SATO, C.; Kazama, S.; Sakamoto, A. and Hirayanagi, K. Behavior of Radioactive (Uranium and Thorium) in Bayer Process. Light Metal, 1986, 11-17. Proceedings of the Technical Sessions Sponsored by the TMS-Light Metals Committee at the 115th. Annual Meeting New Orleans, Louisiana 1986.
- (15) SEBBA, F. Ion Flotation. Elsevier Publishing Company, New York, 1962.
- (16) ELOY, F. and Lenares, R. The Chemistry of Amidoximes and Related Compounds. Chem. Rev. 62, 1962, 155-183.
- (17) BIRKS, L.S. X-Ray Spectrochemical Analysis. 2^a ed. New York. Interscience 1969. Chemical Analysis, v.11.
- (18) JENKINS, R. X-Ray Fluorescence Spectrometry. New York. Wiley 1988. Chemical Analysis, v.99.
- (19) GAUDIN, A.M. Flotation. 2a ed. New York. McGraw Hill 1957.
- (20) LEMLICH, R. Adsorptive Bubble Separation Techniques. Academic Press, 1972.

- (21) MATIS, K.A. and Mavros, P. Recovery of metals by Ion Flotation from Dilute Aqueous Solutions. *Separation and Purification Methods*, 20 (1), 1991, 1-48.
- (22) ONISHI, H. and Sandel, E.B. Photometric Determination of Gallium with Rhodamine B. *Anal. Chim. Acta*, 13, 159-164 (1955)
- (23) CHARLOT, G. *Analyse Qualitative Rapide des Cations et des Anions*. 3ª edição, Duonod, Paris, 1963; p.39-40.
- (24) AVRITSCHER, W. e ABRÃO, A. Um Arquivo Permanente para os Testes de Identificação de Gálio com Rodamina-B.
- (25) Galvin, K.P.; Nicol, S.K. and Waters A.G. Selective Ion Flotation of Gold. *Colloids and Surfaces*, 64 (1992) 21-33
- (26) Berg, E.W. and Downey, D.M. Ion Flotation Studies of the Chlorocomplexes of Some Platinum Group Metals. *Analytica Chimica Acta*, 120 (1980) 237 - 148.
- (27) Berg, E.W. and Downey, D.M. The Separation of Rhodium and Iridium by Ion Flotation. *Analytica Chimica Acta*. 121, (1980) 239 - 247.
- (28) Berg, E.W. and Downey, D.M. The Separation of Platinum and Iridium by Ion Flotation. *Analytica Chimica Acta*. 123, (1981) 1 - 8.
- (29) Castro Silva, M. E. M. "Tratamento de Efluentes Industriais Contendo Metais Pesados Através do Método de Flotação de Precipitados" Tese de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 1991.
- (30) BERALDO, J. L. Concentração por Flotação - Apostila - Escola Politécnica da USP.
- (31) RANGEL, R. M., Torem, M., Scorzelli, I. B. Flotação Iônica e seu Potencial na Tecnologia Mineral e Meio Ambiente. *Anais do III Congresso do Hemisfério Sul de tratamento de Mnérios*. Concépcion, (1994), 99-107.
- (32) BERNASCONI, P., Poirier, J. E., Bouzat, G., Blazy, P., Bessiere, J. and Durand, R. Barium Ion Flotation with Sodium Laurylsulfate, I. mechanisms Controlling the Extraction Process. *International Journal of Mineral Processing*, 21, (1987) 25-44.
- (33) GRIEVES, R. B., Bhattacharyya, D. and Ghosal, J. K. Surfactant-Colligend Particle Size Effects on Ion Flotation: Influences of Mixing Time, Temperature and Surfactant Chain Length. *Colloid & Polymer Science*, 254, (1976) 507-515.
- (34) RUBIN, A. J. Removal of Trace Metals by Foam Separation Process. *Journal AWWA*, July 1968, 832-846.

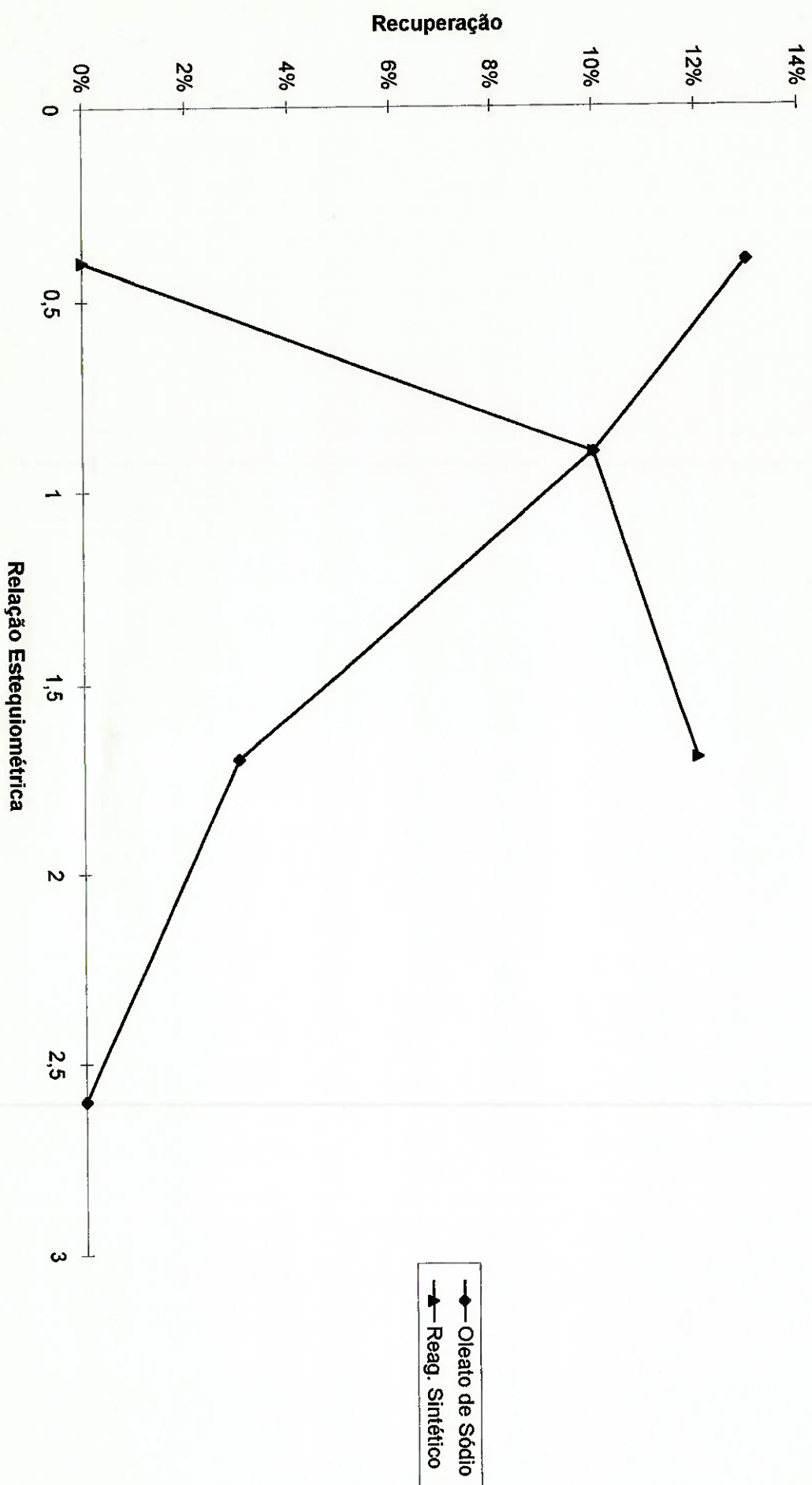
- (35) RUBIN, A. J., Donald Johnson, J. and Lamb. III J. C. Comparision of Variables in Ion and Precipitate Flotation. I & E C Process Design and Development, 5 (4). (1966) 367-375.
- (36) CHAREWICZ, W. A. and Basak Sergius. A Kinetic Study of Precipitate Flotation of Zinc (II), Cobalt (II) and Copper (II) Hydroxides. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 32, (1982) 407-411.
- (37) WALLING, C., Ruff, E. E. and Thornton Jr, J. L. The Adsorption of Cations by Anionic Fams. Journal of Physical Chemistry 61, (1957) 486-489.
- (38) MOROI, Y. Micelles. Theoretical and Applied Aspects. Plenum Press, New York, 1992.
- (39) CASTRO SILVA, M. E. M., Gazzi Salum, M. J. and Correa de Araujo, A. Precipitate Flotation for the Removal of Heavy Metals and Cyanide from Metallurgical Effluents. XVIII International Mineral Processing Congress, Sydney, May 1993, 1429-1434.
- (40) BAARSON, R. E. and Ray, C. L. Precipitate Flotation - A New Metal Extraction and Concentration Technique. Unit Process in Hydrometallurgy. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Symposium, Dallas Texas, 1993. AIME Gordon and Breach, New York 1964.
- (41) RUBIN, A. J. and Donald Johnson, J. Effect of pH on Ion and Precipitate Flotation Systems. Analytical Chemistry, 39, (3), (1967), 298-302.
- (42) GOPALRATNAM, V. C., Bennet, G. F. and Peters, R. W. Effect of Collector Dosage on Metal Removal by Precipitate Flotation. Journal of Enviromental Engineering. Vol. 118 (6) Nov. Dec. (1992) 923-948.
- (43) CHAVES, A. P., Avritscher, W., Krentz, I. O., e Abrão, A. A. Recuperação de Gálio do Licor de Bayer por Resinas de Troca Iônica. In Anais do XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, Set. 1995. Vol 2 167-176.
- (44) CHAVES, A. P. Recuperação de Gálio dos Minérios Brasileiros, seus Resíduos e Sub-produtos. Solicitação de Apoio ao PADCT/92. Concedido.
- (45) BORGES, P. P. e Masson, I. O. C. Recuperação de Gálio Através de Extração por Solventes com 7-Alquil,8-Hidroxiquinolina. Publicação CETEM.
- (46) OSTAP, S. Effect of Bauxite Mineralogy on Its Process Characteristics. Bauxite, 651-671. Proceedings of the Bauxite Symposium. Los Angeles, 1984. Sponsored by the Industrial Minerals Division of the Society of Mining Engineers. Published by the Society of Mining Engineers of the

American Institute of Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc.; New York, 1984, Leonard Jacobs, Jr., Editor.

- (47) LANGUIMUIR, I. and Schaefer, V. J. The Effect of Dissolved Salts on Insoluble Monolayers, *The Journal of the American Chemical Society*. 59, (1937), 2400-2414.
- (48) SEBBA, F. Concentration by Ion Flotation. *Nature*, 184, Oct.3, (1959) 1062-1063.
- (49) KOIDE, Y., Hokonohara, H., Jinnai, K. and Yamada, K. Studies of Collectors VIII. The Flotation of the Gallium Ion with Oxine-Type Surfactants. *Chem. Soc. Jpn.*, 60, (1987) 2327-2333.
- (50) RIVERA, R. E. and Bessière, J. Flotación Iónica de Galio con Laurilsulfato de Sodio. *Rev. Soc. Quim. Mex.* 38 (1) (1994) 13-21.
- (51) MASUYAMA, A., Okano, T. and Okahara, M. Preparation and Surface Active Properties of Alcohol Ethoxylates with an Amide Oxime Terminal Group. *JAOCS* 65, (11) (1988) 1830-1833.
- (52) MASUYAMA, A., Akiyama, K. and Okahara, M. Surface Active Hidroxamic Acids I. Preparation and Proprieties of Long-Chain Alkyl[oligo(oxyethylene)oxymethylenehydroxamic] Acids. *JAOCS* 64, (5) (1987) 766-768.
- (53) MASUYAMA, A., Okano, T. and Okahara, M. Application of Surface- Active Amide Oximes to the Collectors for Gallium Ion in an Ion Flotation System. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 290-294.

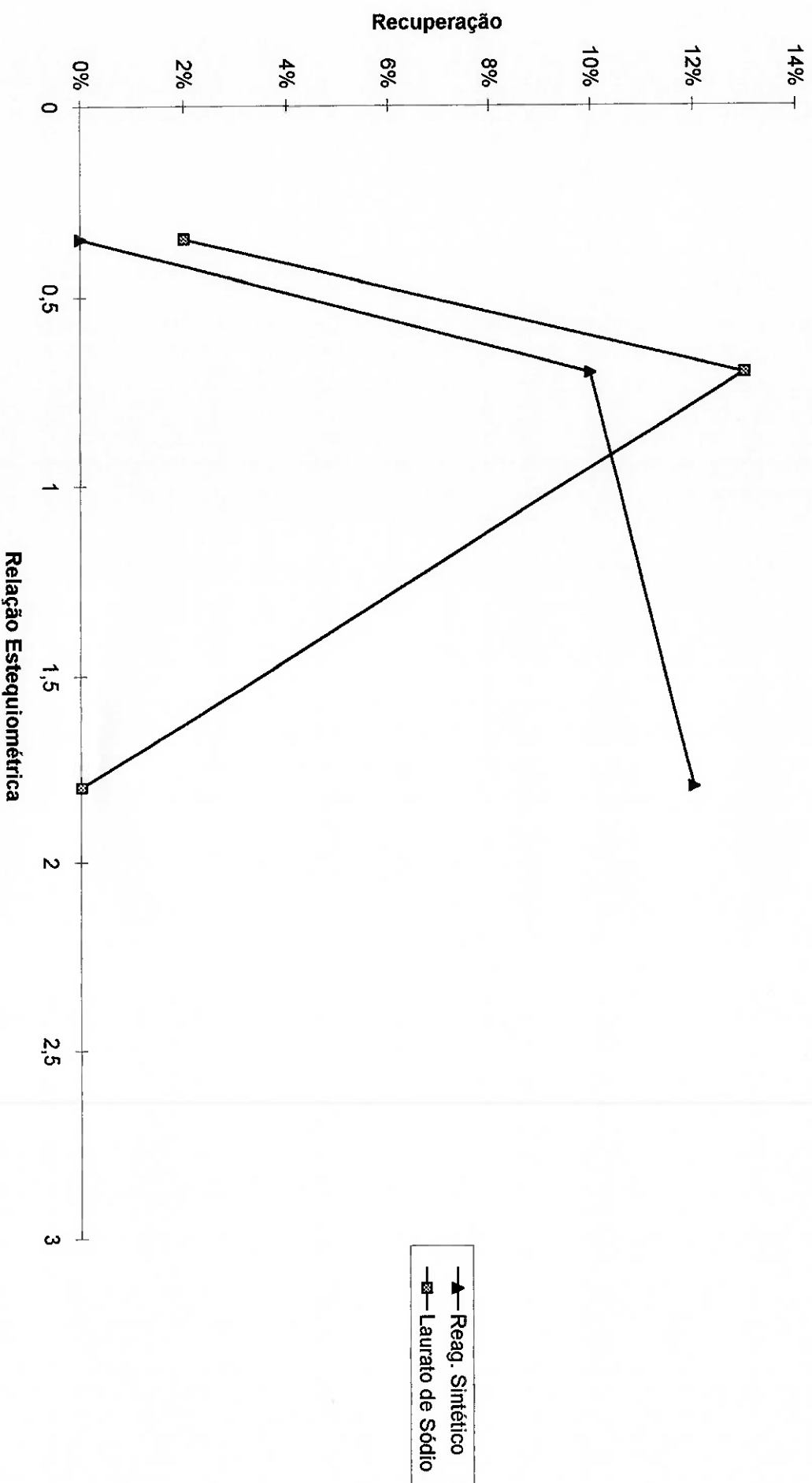
Anexo 1 - Comparação da Recuperação de Gálio para Vários Coletores

Recuperação de Gálio em Função da Relação Estequiométrica Coletor/Ga



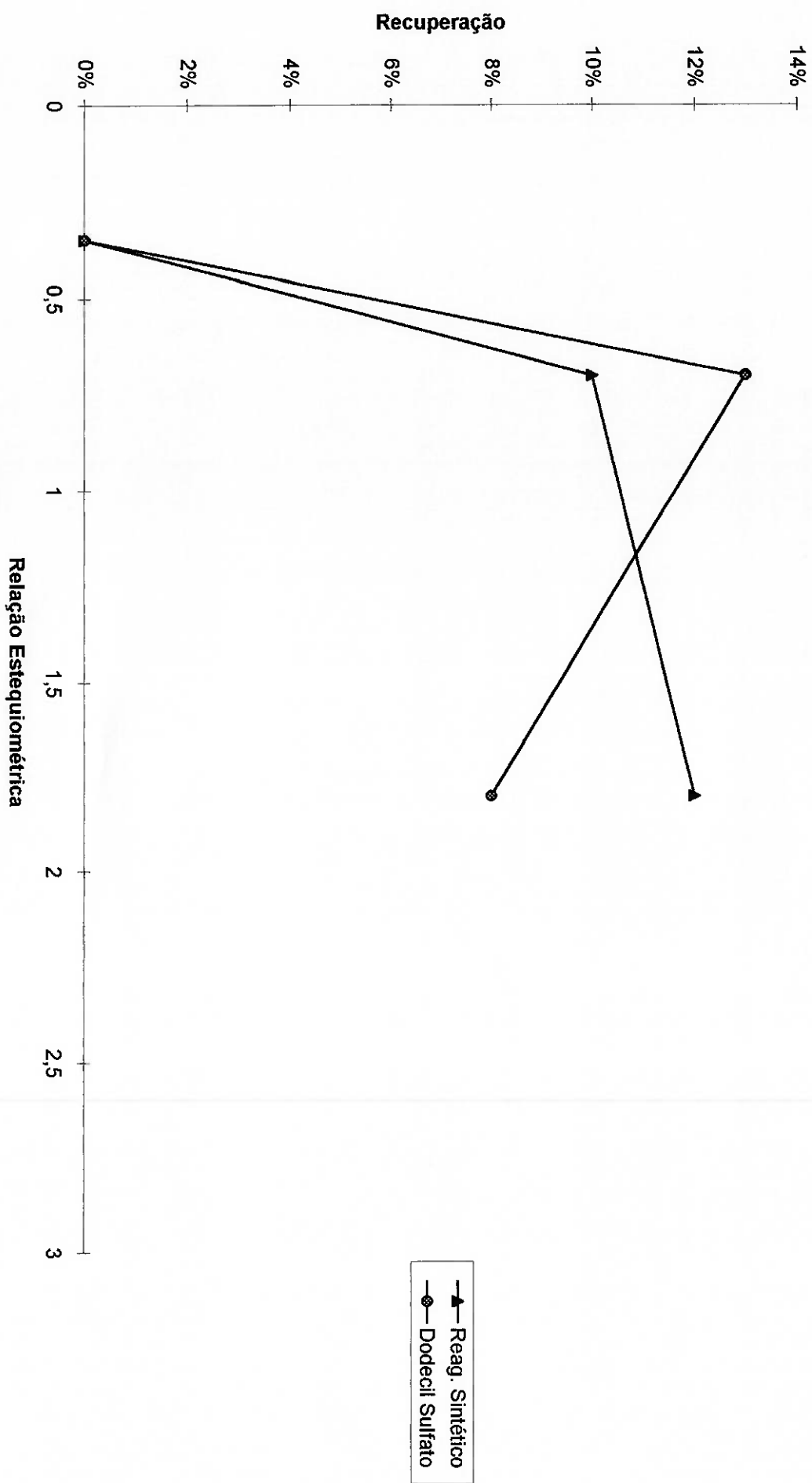
Anexo 2 - Comparação da Recuperação de Gálio para Vários Coletores

Recuperação de Gálio em Função da Relação Estequiométrica Coletor/Ga

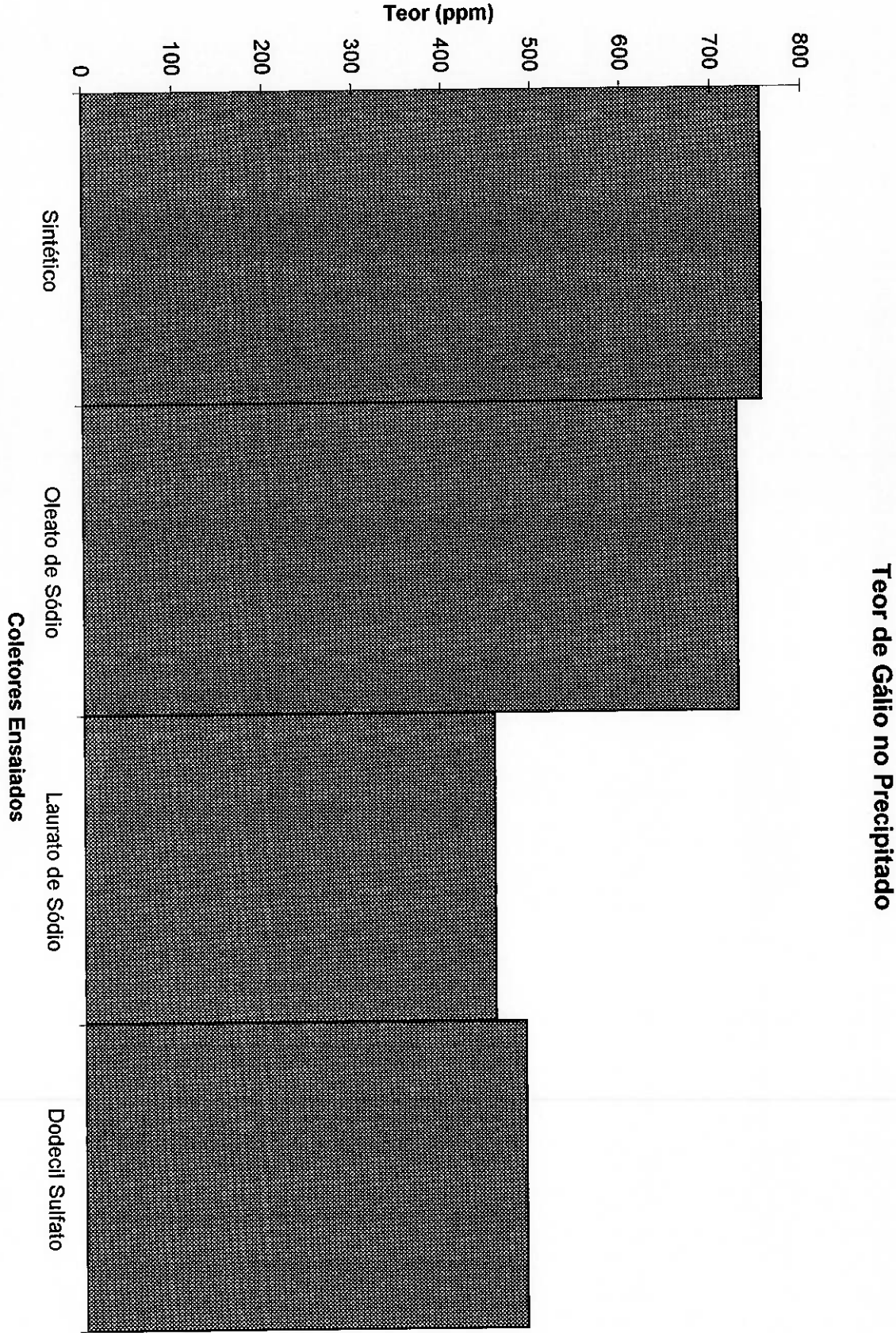


Anexo 3 - Comparação da Recuperação de Gálio para Vários Coletores

Recuperação de Gálio em Função da Relação Estequiométrica Coletor/Ga

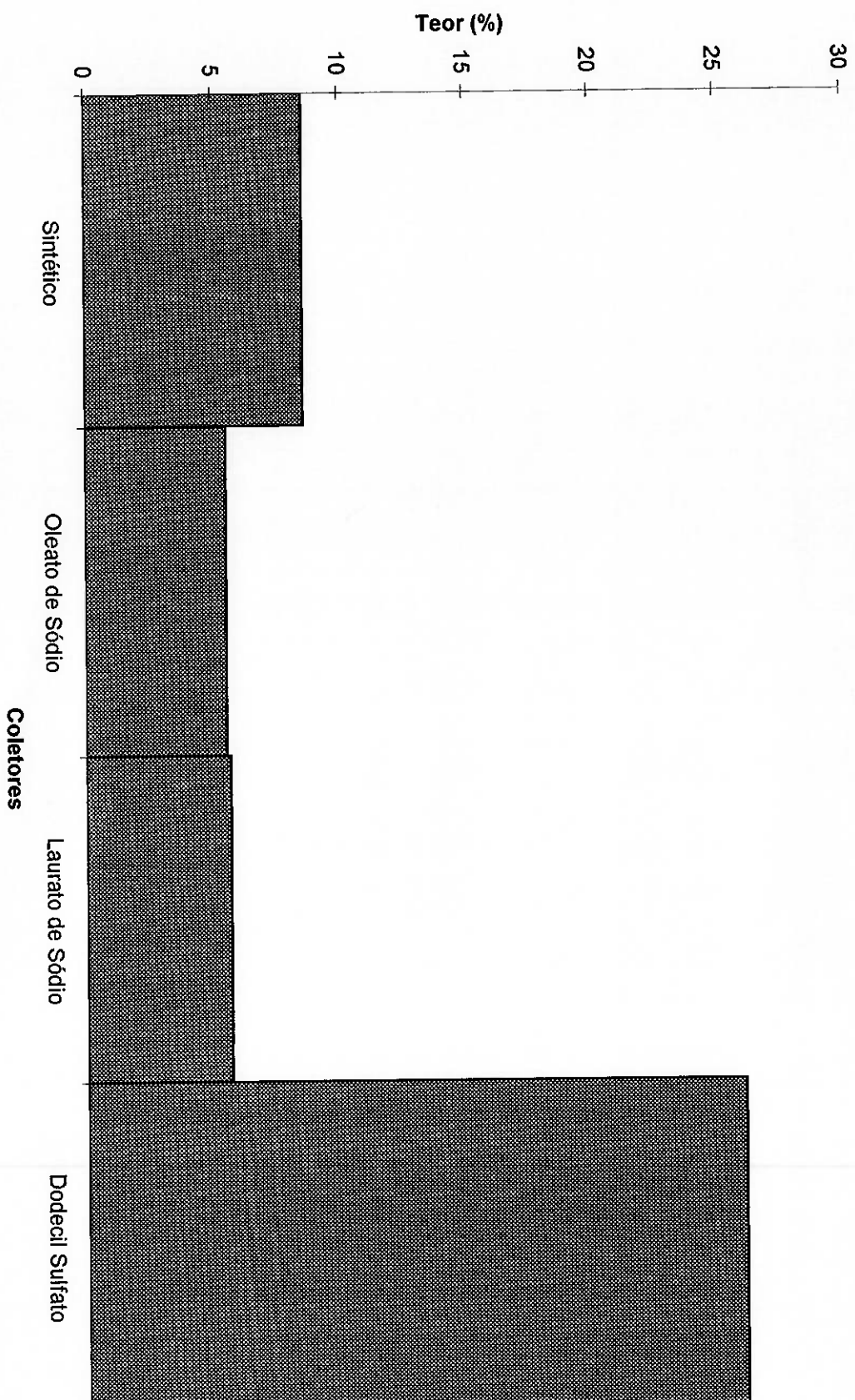


Anexo 4 - Teor de Gálio nos Precipitados de Melhor Recuperação



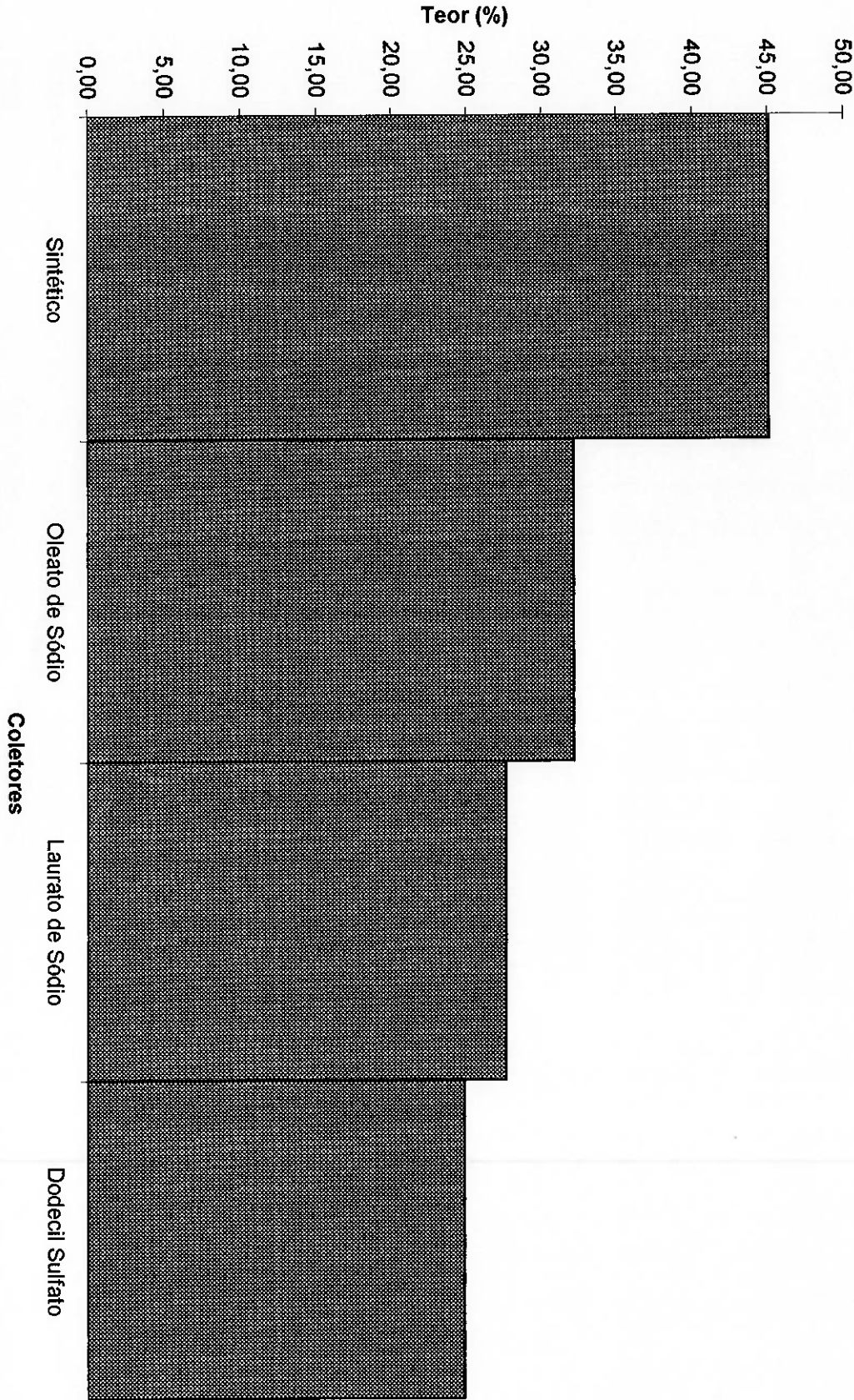
Anexo 5 - Teor de Al nos Precipitados de Melhor Recuperação

Teor de Al no Precipitado



Anexo 6 - Teor de Sódio nos Precipitados de Melhor Recuperação

Teor de Sódio no Precipitado



Cerius²

flavio

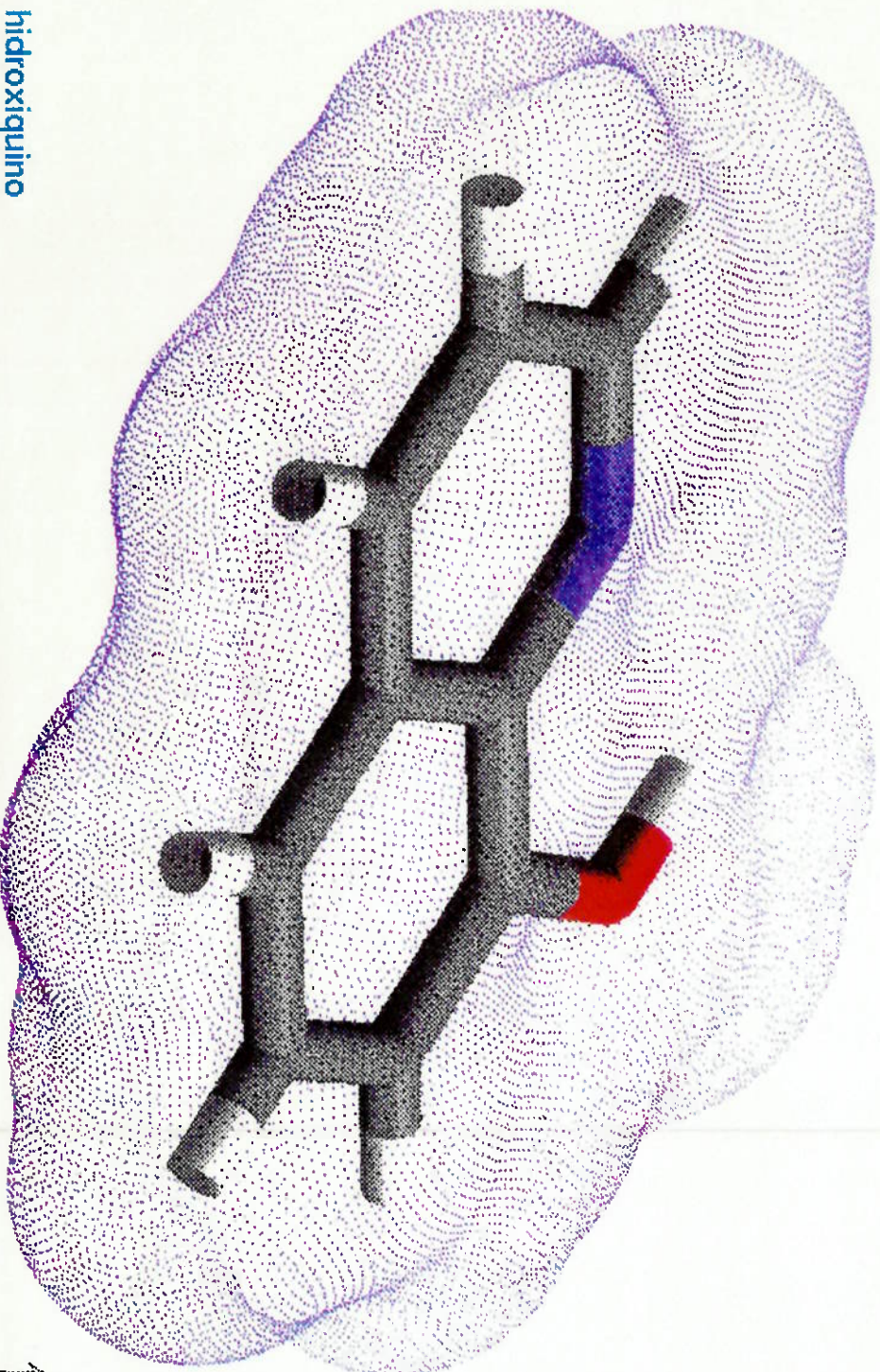
Date: 28 Apr 94

Time: 8: 4:26

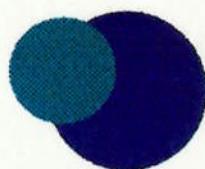
Teste



**Molecular
Simulations**



Cerius²

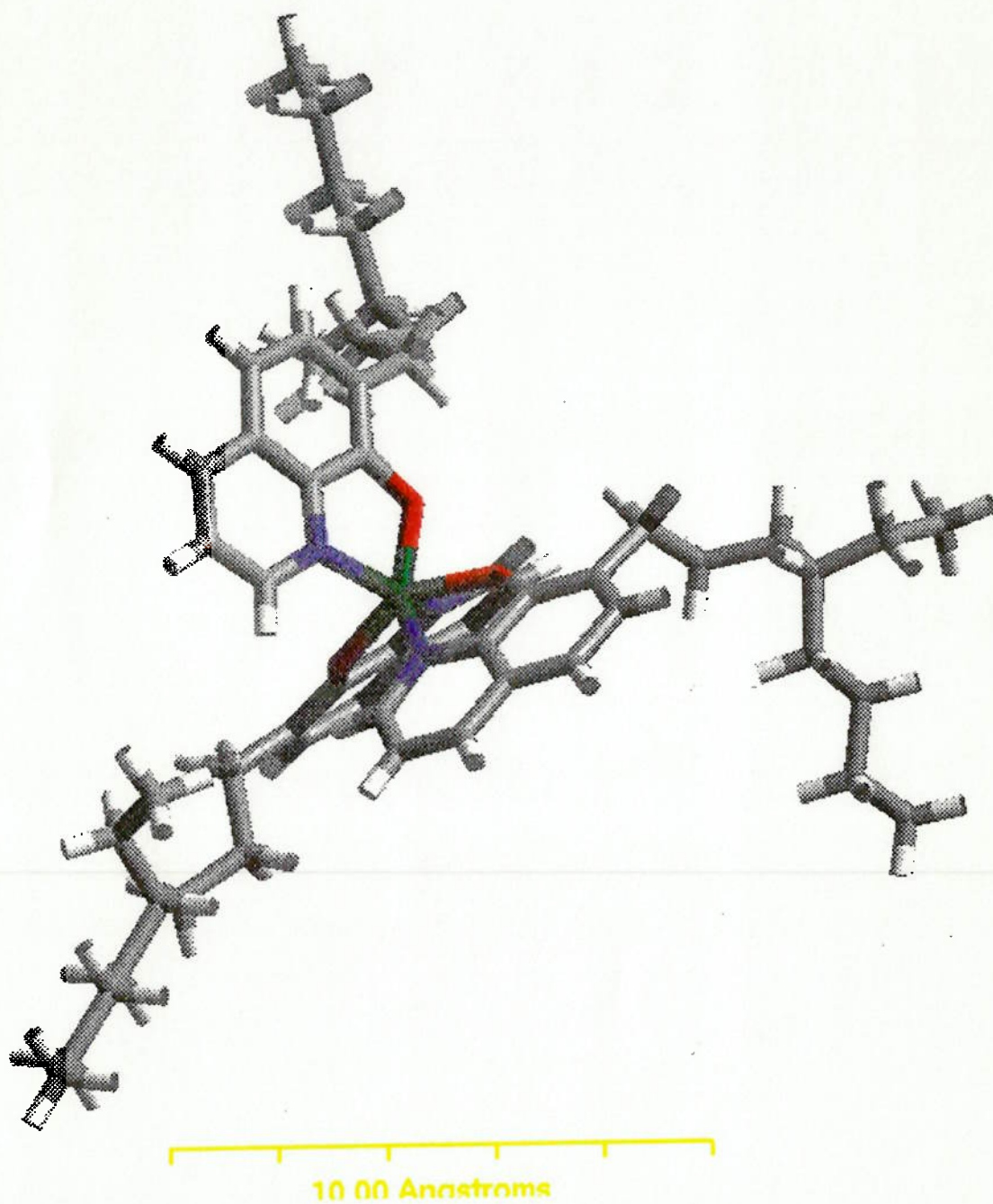


**Molecular
Simulations**

Date: 12 Apr 94

Time: 14: 2: 9

7-alkila-8-hidroxiquinolina c



Cerius²

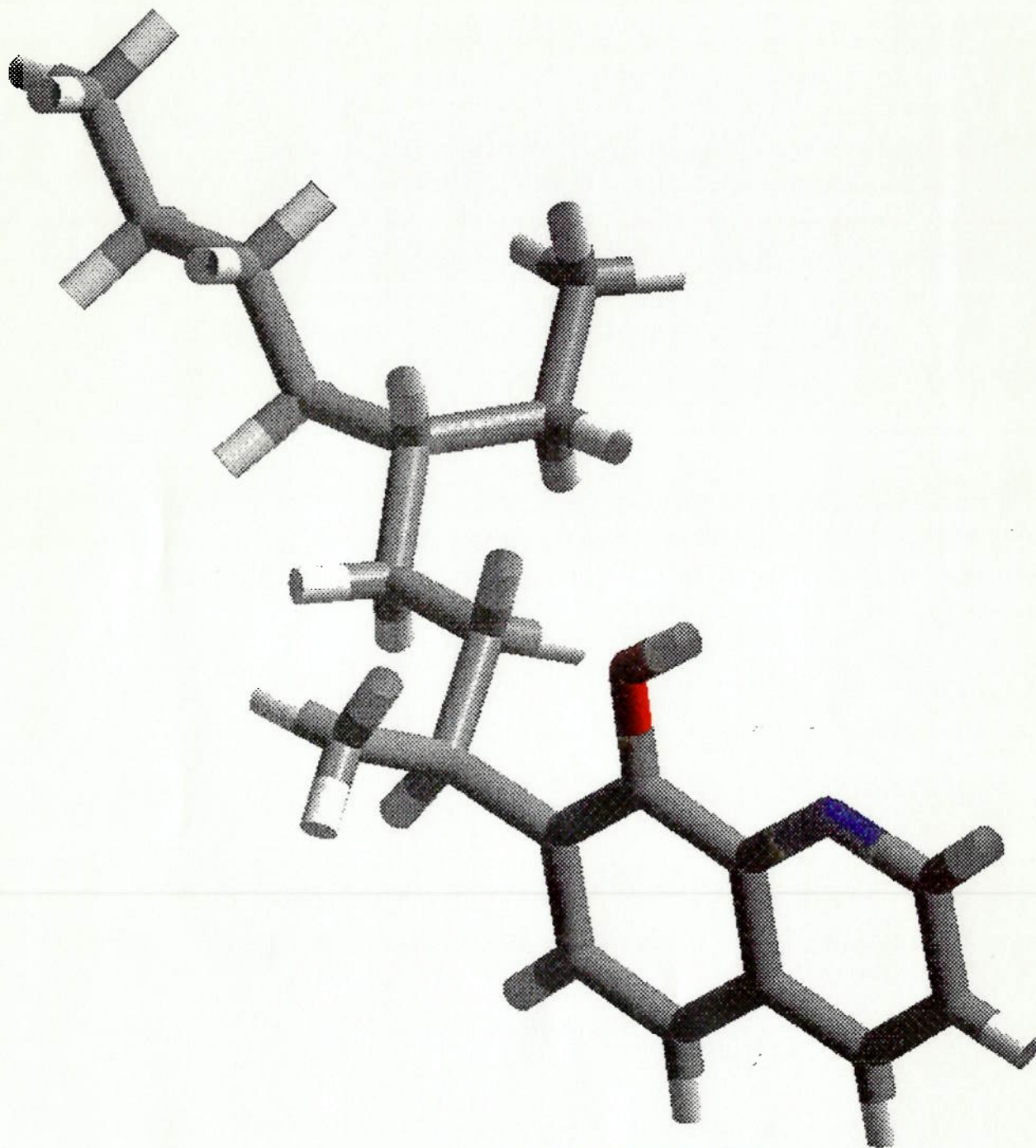


**Molecular
Simulations**

Date: 12 Apr 94

Time: 14: 6:26

7-alkila-8-hidroxiquinolina



5.00 Angstroms

Cerius²

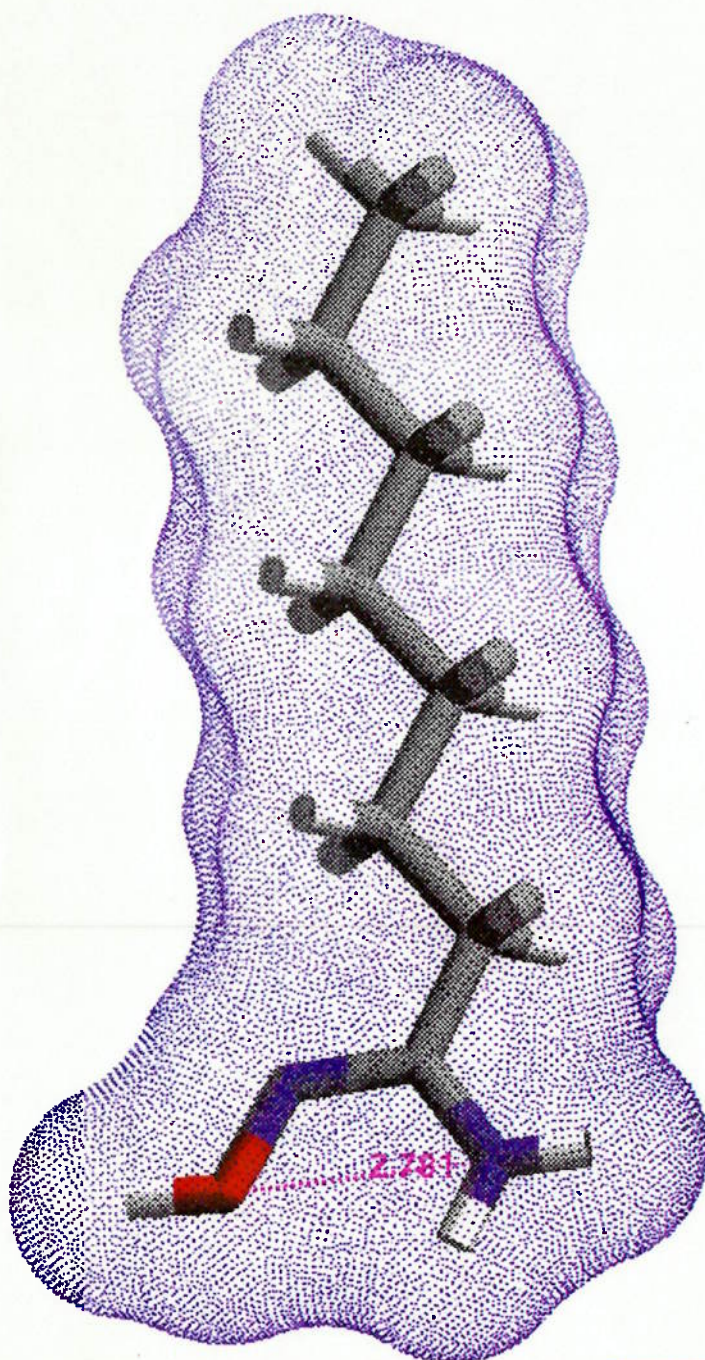
amidoxina

Date: 28 Apr 94

Time: 11:32:45

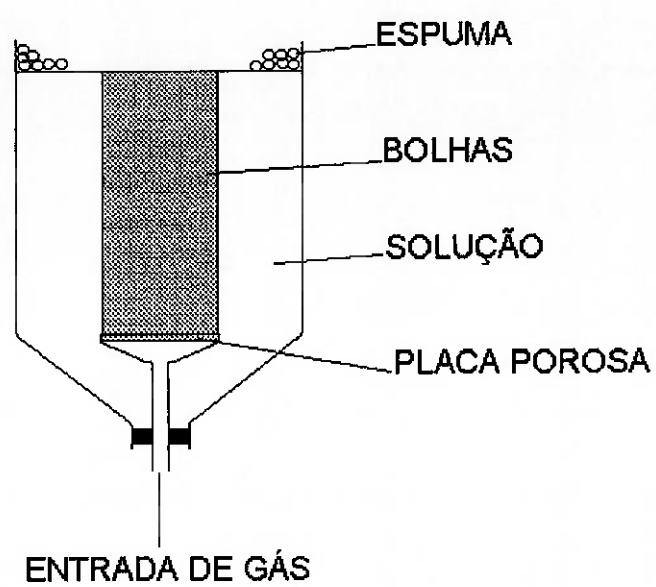


**Molecular
Simulations**



8.00 Angstroms

Anexo 11 - Célula de Flotação Iônica



Anexo 12 - Análise Qualitativa de Gálio

