

ELUCIDAÇÃO DA AÇÃO DO SILICATO DE SÓDIO COMO DEPRESSOR NA FLOTAÇÃO DE CALCITA E QUARTZO

SILVA, J.P.P.¹, BALTAR, C.A.M.², LEITE, J.Y.P.³, PERES, A.E.C.⁴

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amapá. joão.silva@ifap.edu.br

²Universidade Federal de Pernambuco. camb@ufpe.br

³Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte. jyp.leite@ifrn.edu.br

⁴Universidade Federal de Minas Gerais. aecperes@demet.ufmg.br

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo elucidar a atuação do silicato de sódio como depressor na flotação dos minerais de calcita e quartzo. O experimento foi realizado utilizando amostras (quartzo e calcita) de alta pureza com granulometria inferior a 147µm. A amostra foi caracterizada quanto à distribuição granulométrica (difração laser), composição química (fluorescência de raios-X) e composição mineralógica (difração de raios-X). Os estudos de flotação em tubo de Hallimond mostraram que em todos os sistemas testados, a eficiência do silicato de sódio aumentou com a concentração. Em concentrações acima de 1500g/t, obteve-se quase a depressão total (96% para a calcita e 97% para o quartzo). A faixa de pH mais eficiente foi observada entre 5 e 8. A partir do pH 11 o silicato de sódio não funcionou como depressor. O espectro de infravermelho obtido em pH 7 após contato do silicato de sódio mostrou a presença de grupos OH e Si-OH, ambos sugerindo que a adsorção das espécies neutras Si(OH)₄, bem como os grupos siloxano (Si-O-Si), atribuem a adsorção de espécies poliméricas.

PALAVRAS-CHAVE: silicato de sódio; depressor; microflotação; calcita; quartzo.

ABSTRACT

This work aimed to elucidate the sodium silicate action mechanism as a depressor in the flotation of the minerals quartz and calcite. The experiments were done with high-purity mineral samples (quartz and calcite) in the particle size range below 147µm. The samples were characterized in size distribution (diffraction laser), chemical composition (X-ray fluorescence) and mineralogical composition (X-ray diffraction). The study of flotation in Hallimond tube showed that, in all systems tested, the efficiency of sodium silicate increased with the concentration. At concentrations above 1.500g/t, it was obtained almost total depression (96% for calcite and 97% for quartz). The most efficient depression pH range was observed between 5 and 8. Starting from 11 pH, the sodium silicate did not work as a depressor. The infrared spectra obtained at 7 pH, after contact of sodium silicate, showed the presence of the groups OH and Si-OH, both suggesting that the adsorption of the species Si(OH)₄, as well as siloxane groups (Si-O-Si) attributed the adsorption of polymeric species.

KEYWORDS: sodium silicate; depressor; microflotation; calcite; quartz.

1. INTRODUÇÃO

O silicato de sódio é um dos modificadores mais utilizados, especialmente, para a depressão de ganga silicatada em sistemas com coletores do tipo carboxílico (BALTAR, 2010). Entretanto, o seu mecanismo de ação ainda não é inteiramente compreendido (BULATOVIC, 2007; MISHRA, 1988).

A principal razão para a dificuldade no entendimento do mecanismo de ação é a complexidade do processo de hidrólise, que gera uma variedade de espécies iônica e coloidal: silicato coloidal SiO_2 (insolúvel), espécies monoméricas Si(OH)_4 , SiO(OH)_3^- , $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$, HSiO_3^- , SiO_3^{2-} e H_2SiO_3 , e espécies de sílica polimérica $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$, $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$, $\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_5^{3-}$, entre outras.

A predominância de silicato coloidal é observada em altas concentrações totais de sílica e em valores baixo, a moderado, de pH. As espécies monoméricas predominam em soluções com baixa concentração total de sílica, e até aproximadamente pH 9, a sílica solúvel é apenas na forma neutra Si(OH)_4 . As espécies iônicas predominam em meio altamente alcalino, os monômeros de baixa concentração total de sílica, com o aumento da percentagem das espécies poliméricas à medida que aumenta a concentração de sílica e o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (BASS e TURNER, 1997).

A máxima eficiência do silicato de sódio como depressante da ganga silicatada foi observado em polpas na faixa de pH entre 7 e 10 (FUERSTENAU e SOMASUNDARAN, 2003). Nesta faixa de pH, as espécies SiO_2 e Si(OH)_4 prevalece, dependendo da concentração total de sílica (YANG *et al.*, 2008).

Phair *et al.* (2001) consideram que a concentração e o pH são fatores determinantes para a adsorção e sugerem, para o caso de zirconita, um mecanismo baseado na adsorção de espécies Si(OH)_4 sobre uma superfície hidratada positivamente. Esta possibilidade também foi observada por Marinakis e Shergold (1985) para superfícies de fluorita, calcita e barita, sugerindo interações entre as espécies Si(OH)_4 e SiO(OH)_3^- e sítios catiônicos da superfície.

O modelo de troca de ligantes para a adsorção de espécies de silicato de sódio sobre as superfícies mineral foi proposta por Sigg e Stumm (1981), Jordan *et al.* (2007) e Yang *et al.* (2008).

Neste trabalho, o mecanismo de ação do silicato de sódio como depressor na microflotação de calcita e quartzo foi estudado. Os testes de microflotação foram realizados em tubo de Hallimond modificado. As condições mais favoráveis para a ação do silicato de sódio como depressor foram identificadas. A espectroscopia de infravermelho foi usada para identificar as espécies presentes na superfície dos minerais após condicionamento com silicato de sódio, em diferentes concentrações, em pH 7 e 11 (valores de pH nos quais o silicato de sódio atua e não atua como depressor, respectivamente).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Material

Foram utilizadas amostras de calcita e de quartzo, de alta pureza e com granulometria inferior a $147\mu\text{m}$, fornecidas pela ARMIL – Mineração do Nordeste Ltda.

2.2. Reagentes

Os reagentes usados como coletores foram: amina primária comercialmente conhecida por *Lilaflot 742* (produzida e fornecida pela *Akzonobel*) e oleato de sódio preparado a partir do hidróxido de sódio (P.A. – Marca Vetec) e do ácido oléico (P.A. – Marca Synth).

Foram usados três diferentes silicatos de sódio: neutro-R3342 (módulo 3,31) e alcalino-R2254 (módulo 2,24) ambos produzidos e fornecidos pela Diatom Mineração Ltda. e o silicato de sódio puro (módulo 1) produzido pela ISOFAR.

Os reagentes utilizados como reguladores de pH foram: ácido clorídrico (P.A. – ACS - 37% – Marca Fmaia) e hidróxido de sódio (P.A. – Marca Vetec – NaOH) na forma de soluções com concentrações de 50 % e 10 % em peso, respectivamente.

2.3. Equipamentos e métodos

Os principais equipamentos utilizados foram:

1. Os testes de flotação foram realizados em tubo de Hallimond modificado, contendo uma placa porosa através da qual passa o fluxo de ar, e sobre a qual é colocado um bastão magnético de giro, controlado por um agitador magnético. A parte intermediária do tubo é uma pequena coluna para dificultar o arraste hidrodinâmico de finos durante a flotação. Na parte superior encontra-se uma câmara por onde se coleta o material flotado. O ar utilizado no processo é gerado por um compressor, que está conectado a um rotâmetro que controla a vazão do fluxo de ar no sistema.
2. O espectro de absorção na região do infravermelho médio, das amostras, foi obtido em um espectrômetro Termo Nicolet - modelo Nexus 470 FT-IR, do Laboratório de Membranas e Colóides (LMC) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).
3. Conjunto de peneiras, da série Tyler, composto pelas peneiras: 80; 100; 200 e 250# (*mesh*).
4. A distribuição de tamanho de partículas finas foi determinada com um granulômetro a *laser*, da marca Cilas, modelo 1180.
5. Foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de Raios-X da marca SHIMADZU – modelo: EDX-720, do Laboratório de Processamento Mineral e Resíduo (LPMR) no Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN) para certificar o elevado grau de pureza das amostras de calcita e quartzo.
6. Utilizou-se um difratometria de raios-X da marca SHIMADZU, modelo XRD-7000, do Laboratório de Processamento Mineral e Resíduo (LPMR – IFRN).
7. Foram também usados uma balança de precisão (0,001g) da marca *Marte AL-500* e um pHmetro da marca *Digimed DM-22*.

Nos testes de flotação os seguintes parâmetros operacionais foram mantidos constantes:

- (a) Volume total da suspensão (160mL);
- (b) vazão do fluxo de ar (2,5mL/s);
- (c) faixa granulométrica da amostra compreendida entre 147 e 74 μ m;
- (d) massa de amostra para os testes de microflotação (1g);
- (e) agitação magnética, mantida em intensidade suficiente para manter as

partículas em suspensão; (f) tempos de condicionamento (1 minuto para os reagentes coletores e 2 minutos para o reagente depressor); (g) tempo de flotação (1 minuto).

Nas análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) utilizou-se a técnica de transmissão em pastilhas de KBr, na região de comprimento de onda compreendido entre 4000cm^{-1} e 400cm^{-1} , com 32 varreduras e 4cm^{-1} de resolução com a finalidade de determinar espécies de silicato de sódio eventualmente adsorvidas na superfície dos minerais estudados.

Após o condicionamento com o silicato de sódio, amostras foram filtradas e secas em temperatura ambiente. O KBr foi deixado em uma estufa por uma hora e, em seguida, colocado em um dessecador. Depois foi preparada a mistura (1% da amostra + 99% de KBr) que foi levada para uma prensa para obtenção das pastilhas. Por fim, as pastilhas foram levadas para ao espectrômetro para análise.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise de Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho do quartzo e da calcita antes e após condicionamento com silicato de sódio em pH 11, são mostrados na figura 1.

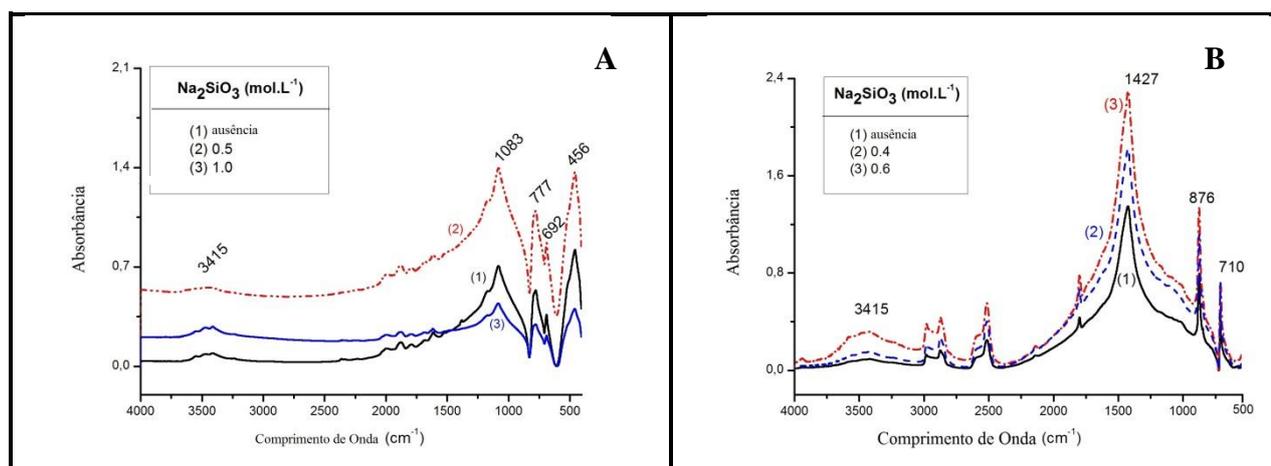


Figura 1. Espectros de quartzo (A) e calcita (B), no intervalo entre 500cm^{-1} e $4,000\text{cm}^{-1}$, antes e após condicionamento com silicato de sódio em diferentes concentrações e pH 11.

Nenhum deslocamento nem aparecimento de novas bandas foram observados. Os espectros mostram apenas a sobreposição de bandas, o que indica que em pH 11, a adsorção do silicato de sódio sobre a superfície de quartzo não foi detectada. As bandas 1083, 777, 692 e 456 (quartzo) e 1427, 876 e 710 (calcita) são típicas da superfície desses minerais.

A ausência de banda próximo do comprimento de onda: $1,020\text{cm}^{-1}$ indica a falta de adsorção da espécie aniônica $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ que predominam em soluções de alta concentração de silicato de sódio e nessa região de pH (YANG *et al.*, 2008). A ausência de adsorção é atribuída a repulsão eletrostática entre as espécies silicato aniônica e as superfícies altamente carregadas negativamente nesta região de pH. Em pH 7, as espécies de silicatos SiO_2 e $\text{Si}(\text{OH})_4$ são predominante, e as espécies poliméricas estão presentes em concentrações elevadas de silicato (YANG *et al.*, 2008). Os espectros de infravermelho de quartzo e calcita, em pH 7 são mostrados nas figuras 2 e 3.

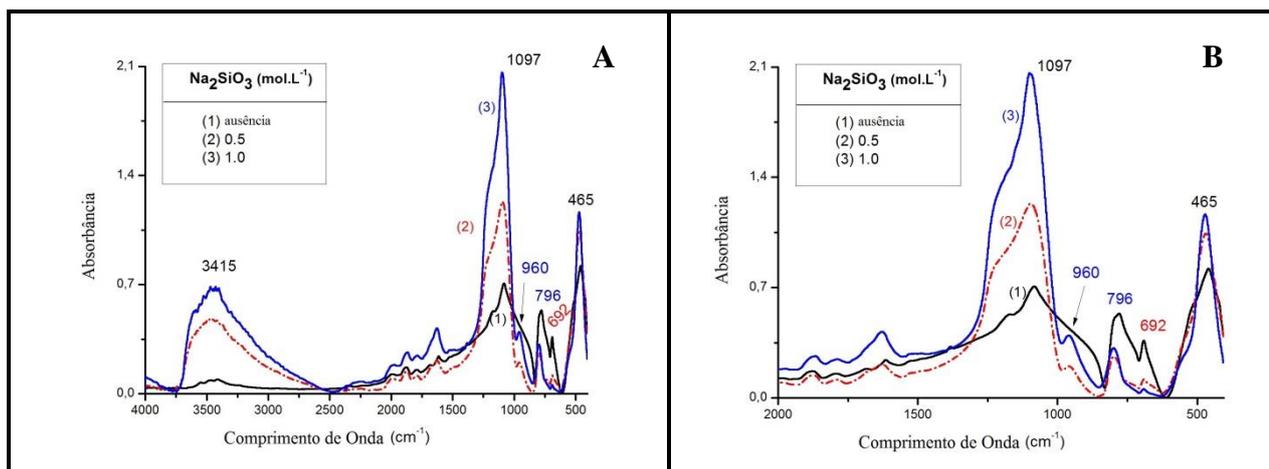


Figura 2. Espectros de quartzo antes e após condicionamento com silicato de sódio em pH 7. (A) No intervalo entre 500cm^{-1} e 4000cm^{-1} e (B) com corte (zoom) no intervalo entre 500 e $2,000\text{cm}^{-1}$.

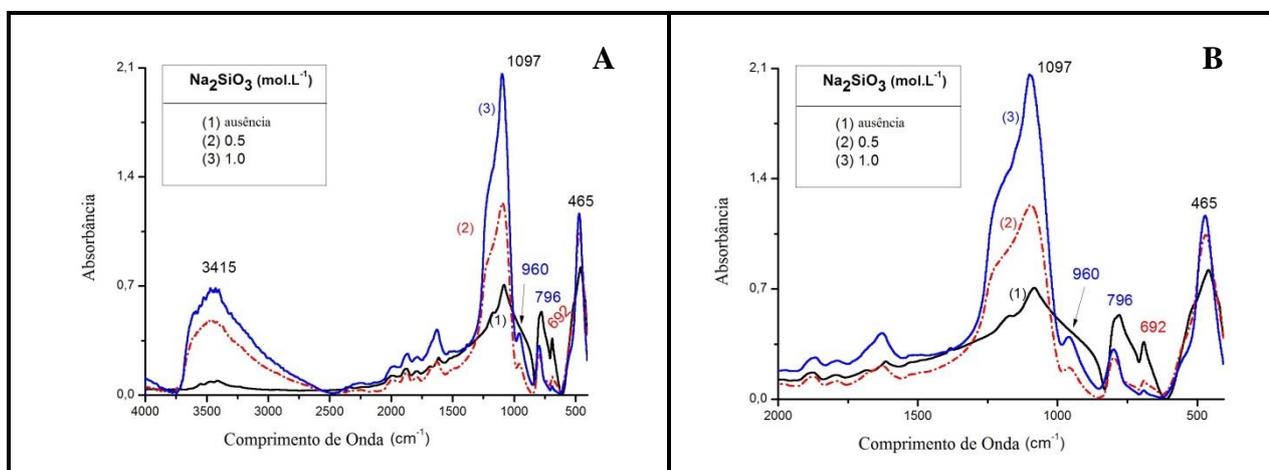


Figura 3. Espectros de calcita antes e após condicionamento com silicato de sódio em pH 7. (A) Faixa de comprimento de onda entre 500cm^{-1} e 4000cm^{-1} e (B) corte (zoom) na faixa de comprimento de onda entre 600 a $2,000\text{cm}^{-1}$.

O espectro de infravermelho obtido para o quartzo e calcita, após contato com silicato de sódio em pH 7, mostra o aparecimento de novas bandas com comprimentos de onda de 3.415 ; 960 e em torno de 1.200cm^{-1} , além de 1.102cm^{-1} (apenas no caso da calcita). A primeira banda registrada indica a presença de grupos (OH) hidroxila na superfície, enquanto que a nova banda em 960cm^{-1} significa uma absorvância em faixa de comprimento de onda característico de vibrações de estiramento do grupo Si-OH, ambos sugerindo a adsorção de espécies neutras de $\text{Si}(\text{OH})_4$.

As bandas de comprimentos de onda próximo de $1,200\text{cm}^{-1}$ e $1,102\text{cm}^{-1}$ são características de alongamentos assimétricos dos grupos siloxano Si-O-Si, provavelmente relacionado com a adsorção de espécies poliméricas apresentam, devido a alta concentração de silicato de sódio na solução. Os espectros indicam que $\text{Si}(\text{OH})_4$ e espécies poliméricas estão adsorvidas na superfície de ambos os minerais. O mecanismo proposto é baseado no modelo de troca de ligantes, onde pares de elétrons são compartilhados por sítios da superfície e espécies de silicato, que atuam, respectivamente, como base e ácido de Lewis. O mecanismo de adsorção de $\text{Si}(\text{OH})_4$ nas superfícies de quartzo e calcita é ilustrado esquematicamente nas figuras 4 e 5, respectivamente.

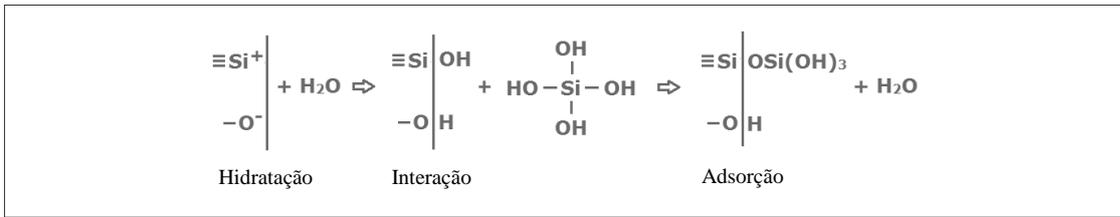


Figura 4. Mecanismo proposto para adsorção das espécies Si(OH)₄ na superfície do quartzo.

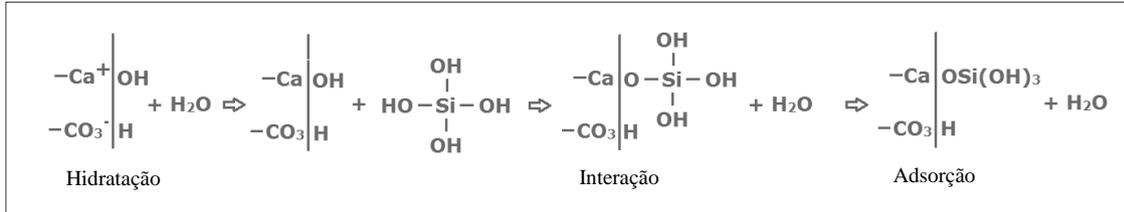


Figura 5. Mecanismo proposto para adsorção das espécies Si(OH)₄ na superfície da calcita.

3.2. Microflotação

3.2.1. Quartzo

A influência da concentração do silicato de sódio na flotabilidade do quartzo com amina (150g/t), em função do pH, é mostrado na figura 6.

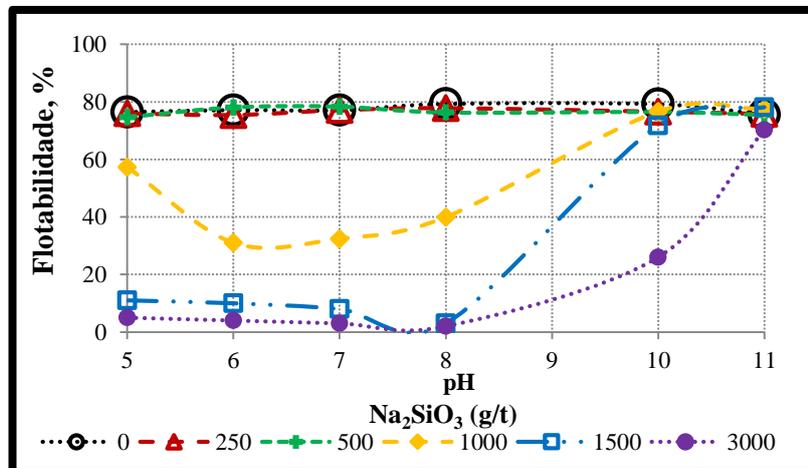


Figura 6. Flotabilidade de quartzo, com amina (150g/t), em função de pH e concentração do silicato de sódio.

A ação depressora do silicato de sódio começa na concentração de em 1000g/t. O melhor desempenho do depressor foi observado na faixa de pH de 5 a 8, com a flotabilidade de quartzo reduzindo em até 60%. Nesta faixa de pH, as espécies de sílica predominante são os monômeros SiO(OH)₃⁻ e Si(OH)₄. A ação depressora do silicato de sódio aumentou com a concentração, proporcionando reduções de até 96% para 3000g/t. Em pH 11, a flotabilidade é alta, sugerindo que o silicato de sódio não é adsorvido na superfície do quartzo.

3.2.2. Calcita

A figura 7 mostra os resultados de flotação da calcita, com oleato de sódio (150g/t), em função de pH, para diferentes concentrações de silicato de sódio.

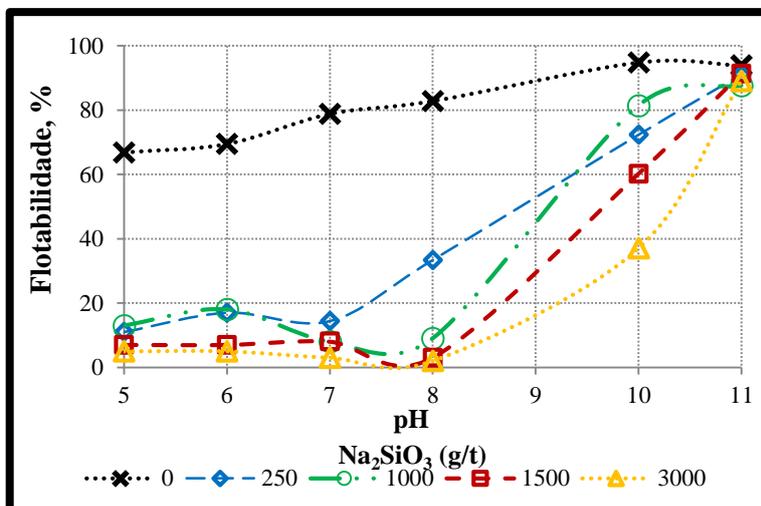


Figura 7. Flotabilidade de calcita, com oleato de sódio (150g/t), em função de pH e concentração do silicato de sódio.

O efeito depressor do silicato de sódio diminuiu consideravelmente após pH 8, ainda mais fortemente a partir de pH 10, e desapareceu em pH 11. Entre pH 5 e 8, um forte efeito depressor é observado para todas as concentrações testadas. Também é observada uma redução na flotabilidade de calcita de até 97%.

4. CONCLUSÕES

A ação depressora do silicato de sódio aumenta com a concentração. Em concentrações acima de 1.500g/t, depressão quase completa foi alcançada (96% para calcita e 97% para quartzo). A faixa de pH mais favorável para a ação depressor do silicato de sódio foi observada entre 5 e 8. O espectro infravermelho, em pH 7, após contato com silicato de sódio, indicou a presença de grupos (OH), (Si-OH) e (Si-O-Si) em ambas superfícies mineral, sugerindo a adsorção das espécies monoméricas $\text{Si}(\text{OH})_4$ e poliméricas, que estão presente na solução nesta faixa de pH, devido à alta concentração de silicato. O mecanismo de adsorção proposto é baseado em compartilhamento de pares de elétrons entre sítios das superfícies (Si-O em quartzo e Ca-O em calcita) e espécies que atuam, respectivamente, como base e ácido de Lewis. Acima de pH 10, a ação depressora do silicato de sódio diminuiu substancialmente. Os resultados de infravermelho mostram que o silicato de sódio não foi adsorvido na superfície mineral nesta faixa de pH. A redução do efeito depressor do silicato de sódio em pH 11 é atribuída à repulsão eletrostática entre as espécies de silicato aniônicas e as superfícies altamente carregadas negativamente.

5. REFERÊNCIAS

BALTAR, C.A.M. Flotação no Tratamento de Minérios. 2ª edição. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, pp.238. 2010.

BASS, J.L. e TURNER, G.L. "Anion distributions in sodium silicate solutions. characterization by ^{29}Si NMR and infrared spectroscopies, and vapor phase osmometry," *Journal Physical Chemical, B*, Vol. 101, No. 50, pp.10638-10644. 1996.

BULATOVIC, S.M. *Handbook of Flotation Reagents. Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfide Ores*, Oxford, Vol. 1, Elsevier Science & Technology Books, University of Oxford, Reino Unido, 446 pp. 2007.

FUERSTENAU, M.C., e SOMASUNDARAN, P. "Flotation," *Principles of Mineral Processing*, M.C. Fuerstenau and K.N. Han, eds., Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., pp. 245-306. 2003.

JORDAN, N., MARMIER, N., LOMENECH, C., GIFFAUT, E., e EHRHARDT, J.J. "Sorption of silicates on goethite, hematite, and magnetite: experiments and modeling," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 312, pp. 224-229. 2007.

MARINAKIS, K.I., e SHERGOLD, H.L. "Influence of sodium silicate addition on the adsorption of oleic acid by fluorite, calcite and barite," *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 14, pp.177-193. 1985.

MISHRA, S.K. "Anionic collectors in nonsulfide mineral flotation," *Reagents in Mineral Technology*, P. Somasundaran and B.M. Moudgil, eds., *Surfactant Science Series*, Vol. 27, Marcel Dekker, New York, pp. 195-217. 1988.

PHAIR, J.W., VAN DEVENTER, J.S.J., e SMITH, J.D. "Interaction of sodium silicate with zirconia and its consequences for polysialation," *Colloids and Surfaces, A*, Vol. 182, pp. 143-159. 2001.

SIGG, L., e STUMM, W. "The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite (α -FeOOH) surface," *Colloids and Surfaces*, Vol. 2, pp. 101-117. 1981.

YANG, X., ROONASI, P., e HOLMGREN, A. "A study of sodium silicate in aqueous solution and sorbed by synthetic magnetite using in situ ATR-FTIR spectroscopy," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 328. 41-47 pp. 2008.