

EFEITO DE SILICATOS COMO DEPRESSORES NA FLOTAÇÃO DA APATITA DE PATOS DE MINAS

ANTONIO MARCIANO NETO (1)

ARMANDO CORRÊA DE ARAUJO(2)

RESUMO

Apesar do amplo uso de silicatos de sódio e potássio pela indústria mineral, pouco se conhece sobre os mecanismos de ação destes reagentes. No presente trabalho se investigou o efeito de depressão de diversos silicatos na flotação da apatita (uma amostra pura para comparação e uma amostra originária de Patos de Minas). Observou-se que os silicatos são capazes de deprimir a flotação das apatitas com oleato de sódio, em graus bastantes diversos, dependentes de seus módulos e concentrações. O objetivo principal deste estudo foi o de caracterizar o modo de ação dos silicatos como depressores em sistemas contendo fosfatos sob a forma de apatita. Precipitação de silicatos de cálcio na superfície da apatita é um dos mecanismos possíveis para a ação destes reagentes nestes sistemas.

ABSTRACT

Although the use of sodium and potassium silicates is widespread in the mineral industry, the mechanisms of action of such reagents is still not well established. The depressant action of these reagents in the flotation of apatite (a pure sample and a sample from the Patos de Minas area) is investigated in the present work. All silicates tested are capable of depressing the sodium oleate flotation of the two apatites tested. The depression is a function of the silica/soda ratio and the concentration of the reagents. The main goal of the present work is to characterize in detail the action of silicates in apatite flotation systems. Surface precipitation of calcium silicate is one of the probable mechanisms by which these reagents act in these systems.

(1) - Engenheiro de Minas, Mestre, Pesquisador da FTI.

(2) - Engenheiro de Minas, Mestre, Ph.D., Prof. Adjunto do Depto. de Engenharia de Minas da UFMS.

1 - INTRODUÇÃO

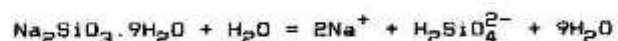
A flotação de fosfatos sedimentares ou ígneos nos quais os minerais de ganga principais não são carbonatos, é normalmente efetuada através da hidrofobização da apatita por um coletor da classe dos ácidos graxos. Em muitos destes sistemas torna-se necessária a depressão de minerais de ganga de composição silicática (quase sempre o principal mineral de ganga é o quartzo). Tal depressão normalmente é alcançada pela adição de reagentes da família dos silicatos de sódio e potássio^{1,2}. O papel destes depressores nestes sistemas continua aberto para estudo. Isto se deve à natureza bastante complexa destes reagentes, especialmente em relação a química aquática (espécies predominantes, polimerização, reação com cátions metálicos) dos mesmos^{3,4,5}.

Dentre os possíveis papéis desempenhados pelos silicatos de sódio e potássio em um sistema de flotação envolvendo silicatos e apatita, na presença de um coletor do tipo ácido graxo, os seguintes devem ser considerados^{5,6,7}:

- (i) - ação dispersante, especialmente com relação aos finos;
- (ii) - ação de competição por sítios superficiais com as espécies coletoras;
- (iii) - ação de complexação de cátions de minerais mais solúveis;
- (iv) - ação de "hidrofilização" da superfície dos silicatos.

A química dos silicatos de sódio é bastante discutida na literatura^{8,9}. Revisões sobre o emprego de silicatos de sódio em flotação podem ser encontradas em Klassen e Okrousov¹, e Leja¹⁰.

Alguns dos aspectos mais importantes da química destes compostos envolvem por exemplo a inexistência de fórmula química definida e específica. Suas soluções comerciais podem variar tanto na composição química quanto nas concentrações^{2,10}. A composição química geral destes reagentes pode ser expressa pela fórmula $R_2O \cdot mSiO_2$, onde R_2O pode ser tanto Na_2O ou K_2O e "m" é o módulo, variando normalmente entre 1 e 4,5. O metassilicato de sódio é um produto sólido, de módulo igual a um, que se dissocia em água de acordo com a reação¹⁰:



Devido às baixas constantes de ionização do ácido silícico, a maior parte dos ânions gerados na equação acima se hidrolizam, em duas etapas, em função do pH, para $H_3SiO_4^-$ e H_4SiO_4 . Outras espécies derivadas dos produtos da hidrólise incluem os ânions $HSiO_3^-$ e SiO_3^{2-} . Entre o pH 6 e 11 (onde todos os testes realizados no presente trabalho foram executados), as soluções de metassilicato de sódio contêm predominantemente as espécies de carga -1 e zero. O aumento do pH leva a um aumento da concentração relativa do ânion $HSiO_3^-$. Segundo Leja¹⁰, os silicatos de sódio comerciais sofrem hidrólise, podendo existir uma variedade de espécies, desde monoméricas, como as já apresentadas até poliméricas (de maior carga negativa). Deve-se ressaltar, entretanto, que a existência dessas espécies poliméricas ainda não passam de especulações. Logicamente, espécies poliméricas polivalentes exerceriam um efeito drástico sobre todas as superfícies sólidas carregadas com cargas opostas,

conduzindo a uma reversão rápida da carga e a um potencial eletrocinético altamente negativo (o que, até certo ponto, justificaria o grande efeito dispersante destes reagentes). O abaixamento do potencial zeta da apatita na presença de silicato de sódio já foi verificado na literatura⁷.

Em relação às aplicações de silicatos de sódio em flotação, diversos autores já investigaram o assunto. Dentre os trabalhos mais recentes pode-se citar por exemplo os de Marinakis e Shergold⁵ e Shin e Choi¹¹, todos dois envolvendo sistemas onde minerais portadores de Ca estavam presentes. Ainda mais recentes são os estudos de Hanumantha Rao e colaboradores¹², mostrando que para um sistema envolvendo calcita e apatita, o uso de silicato de sódio como depressor seletivo da calcita é impraticável. Estes autores sugerem a precipitação de silicatos de cálcio como produtos da reação entre as superfícies portadoras destes sítios e espécies de silicato de sódio em solução.

No presente trabalho, atenção foi dada ao sistema envolvendo os minerais quartzo e apatita, que representam os principais constituintes do minério fosfático de Patos de Minas. A flotação direta, em célula de coluna, de amostras deste minério apresentou bons resultados em escala piloto¹³. Os reagentes empregados envolveram silicato de sódio e "fall oil". O objetivo principal do presente trabalho é dar subsídios mais fundamentais à utilização de silicatos de sódio neste sistema de flotação. Para tanto foram realizados testes com apatita pura e apatita (fase fosfática) proveniente da região de Patos de Minas, utilizando-se como coletor o oleato de sódio e como modificadores

diversos silicatos de sódio e um silicato de potássio.

2 - MATERIAIS E METODOLOGIA

2.1 - Amostras Minerais

As amostras minerais utilizadas no presente trabalho incluíram uma fluorapatita procedente de Monterio, com alto grau de pureza (40,50% P_2O_5) e granulometria inferior a 38 micrômetros. Uma segunda amostra de apatita utilizada trata-se de uma carbonato-apatita, procedente de Patos de Minas, com 33,10% P_2O_5 e granulometria também inferior a 38 micrômetros. Uma amostra pura de quartzo (99,56% de pureza, procedente de Ottawa, Canadá) foi utilizada em alguns testes comparativos. Todas as amostras foram cominuídas com os devidos cuidados para se evitar quaisquer contaminações (moagem e peneiramento a úmido, moinho de porcelana com corpos moedores constituídos por seixos de sílex).

2.2 - Reagentes

Como coletor utilizou-se oleato de sódio, com suas soluções sendo preparadas a cada semana. Os modificadores de pH utilizados incluíram NaOH e HCl (ambos de pureza analítica). Cloreto de cálcio, também de pureza analítica foi usado para ativação de quartzo e para os estudos de precipitação. Diversas amostras de silicatos foram empregadas, sendo uma delas de pureza analítica (metassilicato de sódio, fornecido pela Baker Produtos Químicos) e as demais de grau comercial, todas fornecidas pela ICI do Brasil (H-300, silicato de sódio, com relação molar de 3,35; C-140, silicato de sódio com relação molar de 2,22 e KCD-75, silicato de

potássio com relação molar de 3,13).

2.3 - Metodologia

Os testes de microflotação foram realizados numa versão modificada de tubo Hallimond, especialmente adaptada para a flotação de partículas finas¹⁴. A razão por esta opção se deve principalmente ao fato da liberação das partículas apatíticas do fosfato de Patos de Minas ocorrer somente em granulometria muito fina. Os detalhes da utilização desta técnica de microflotação modificada são descritos por Marciano Neto¹⁵ e Araujo e Senior¹⁶. Os testes de microflotação apresentados neste trabalho, envolveram a utilização de aprox. um grama de amostra mineral, 300ml de solução contendo os reagentes, tempo de flotação de 5 min, vazão de gás (nitrogênio) e nível de agitação (magnética) previamente escolhidas, durante os ensaios de otimização.

A reação entre silicatos e cálcio, foi acompanhada em termos do decréscimo da condutividade de soluções aquosas obtidas pela mistura destes reagentes. Os precipitados formados foram caracterizados por difração de raios-X, fluorescência de raios-X e espectroscopia no infravermelho.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta a flutuabilidade das duas amostras de apatita utilizadas no presente estudo, para duas concentrações de oleato de sódio. Observa-se que a apatita pura apresenta um máximo de flutuabilidade na região de pH 9, enquanto que a

apatita de Patos de Minas apresenta um máximo de flutuabilidade para uma concentração de coletor mais elevada e para um pH também ligeiramente mais elevado (pH 10). O mecanismo envolvido na hidrofobização e conseqüente flotação de apatitas com coletores do tipo ácido graxo, é considerado como sendo diretamente relacionado à adsorção química das espécies iônicas dos surfatantes, com a formação de um sal de cálcio na superfície do mineral ¹⁷. A necessidade de uma maior concentração para a obtenção de flutuabilidade máxima deve estar associada à granulometria mais fina da amostra de Patos de Minas. Resultados obtidos com amostra de apatita pura da mesma procedência, todavia ensaiada em um tubo de Hallimond convencional (amostra em granulometria bastante mais grosseira, entre 0,212 mm e 0,150mm), indicaram flutuabilidade quase que total no intervalo de pH 8 e 10, com um pequeno decréscimo acima de pH 10, isto para uma mesma concentração de oleato de sódio¹⁷. Os valores de pH de máxima flutuabilidade foram utilizados para os ensaios envolvendo os diversos silicatos testados.

A figura 2 mostra o efeito da adição de silicatos de sódio e potássio na flutuabilidade da apatita pura. Observa-se que somente dois dos reagentes testados promoveram uma depressão significativa na flutuabilidade dessa amostra, nominadamente o silicato de sódio C-140 e o silicato de potássio. O metassilicato de sódio foi o reagente que menos afetou a flutuabilidade desta amostra pura. Observa-se também que três dos reagentes testados parecem promover um pequeno decréscimo de flutuabilidade para baixas dosagens, com exceção feita para o silicato de sódio

H-300. Deve-se ressaltar aqui que a "concentração", expressa em mg/L na figura 2, representa diretamente a "dosagem" e não a concentração efetiva de depressor. A transformação desta dosagem em concentração efetiva deve levar em consideração a pureza e concentração dos reagentes tal como fornecidos. Nesse sentido, a concentração efetiva de metassilicato de sódio é na verdade maior que nos demais casos, por se tratar de um produto sólido, de pureza analítica. Os demais silicatos representam produtos comerciais bastantes puros em termos de presença de impurezas, todavia, com conteúdo de água variáveis.

A existência de um pequeno mínimo de flutuabilidade para baixas dosagens de depressor no caso da apatita pura, ficou bastante mais evidente na apatita de Patos de Minas (figura 3). Para esta amostra, todos os depressores testados provocaram o aparecimento deste mínimo secundário de flutuabilidade, aproximadamente para a dosagem de 25mg/L. Para baixas dosagens de depressor, o efeito do metassilicato e do silicato de potássio se aproximam para a apatita de Patos de Minas. Observe-se que para a apatita pura, o metassilicato de sódio foi, para alta dosagem, o depressor menos eficaz. Todavia, para dosagens baixas, mesmo para este mineral puro, o metassilicato foi dentre os depressores, aquele que promoveu o maior efeito. Para alta dosagem, no caso da apatita de Patos de Minas, o metassilicato de sódio foi o depressor mais eficiente, com um comportamento diametralmente oposto aquele apresentado para a apatita pura. Cabe aqui enfatizar o fato da fase fosfática de Patos de Minas apresentar alto teor de sílica. Estudos intensivos de caracterização realizados por Marciano

Neto¹⁵ mostraram a associação íntima entre a sílica e a fase fosfática nas amostras de Patos de Minas, sílica esta, associada à presença de quantidades expressivas de quartzo e/ou calcedônia, com granulometria muito fina. Diante dessa constatação, a figura 4 apresenta o efeito dos diversos silicatos na flutuabilidade de quartzo ativado por íons cálcio, na presença de oleato de sódio. Observe-se que o comportamento depressor dos diversos silicatos testados é muito menos diferenciado. As curvas de depressão são mais próximas e apresentam, com uma exceção para o metassilicato, um comportamento sempre decrescente com o aumento da dosagem. Dessa forma pode-se, tentativamente, explicar a ação de silicatos na depressão da apatita por dois mecanismos distintos. Um primeiro mecanismo estaria associado à reação de superfície entre espécies aquosas de silicato e sítios cálcio. Um segundo mecanismo envolveria a adsorção por pontes de hidrogênio (ou outro mecanismo alternativo), que seria mais forte na presença de superfícies ricas em sítios contendo grupos silanol, como no caso da apatita de Patos de Minas e do quartzo ativado.

Para corroborar parcialmente o mecanismo de reação de superfície entre espécies ionizadas dos silicatos e sítios contendo cálcio, foram realizados uma série de testes envolvendo a reação direta entre os diversos silicatos testados e soluções contendo cátions cálcio. Para se seguir o curso desta reação, mediu-se a condutividade elétrica das soluções antes de misturadas e após a mistura. Em sistemas onde não existe reação entre os solutos, a condutividade resultante deve ser a soma algébrica das condutividades individuais. Caso a condutividade

resultante seja menor que a soma algébrica das condutividades individuais, pode-se inferir a formação de compostos neutros que reduzem a condutividade geral do sistema. A tabela 1 apresenta alguns resultados típicos encontrados para o silicato de sódio H-300. Pelos resultados obtidos, pode-se observar um decréscimo na condutividade experimental em comparação ao valor esperado para o caso de não existir reação. Observou-se também a formação de precipitados, cuja caracterização por espectroscopia no infravermelho e fluorescência de raios-X indicaram ser, possivelmente, formados por silicatos de cálcio. Tais precipitados mostraram-se amorfos à difração de raios-X.

Tabela 1 - Medidas de Condutividade

Condições: pH=11; temperatura=298K; silicato de sódio H-300

Nº	Reagentes	Teórica*	Condutividade(mS)		Diferença
			Experimental**		
1	CaCl ₂ (1 EE-4M)	-	0,197	-	-
2	CaCl ₂ (1 EE-3M)	-	0,412	-	-
3	CaCl ₂ (1 EE-2M)	-	1,980	-	-
4	500mg/L silicato	-	0,570	-	-
5	1000mg/L silicato	-	0,680	-	-
6	(1)+(4)	0,767	0,670		0,097
7	(2)+(4)	0,982	0,850		0,132
8	(3)+(4)	2,550	2,265		0,285
9	(3)+(5)	2,660	2,280		0,380

(*) - soma algébrica (no caso de não reação).

(**)- valor lido.

4 - CONCLUSÕES

Em primeiro lugar deve-se ressaltar o papel de silicatos de sódio e potássio em sistemas de flotação envolvendo apatita e ganga silicática. Normalmente se espera que a ação destes reagentes seja, em princípio, seletiva, praticamente não afetando a flutuabilidade da apatita. Tal expectativa, mais uma vez, vai depender muito da natureza da apatita presente. Numa primeira aproximação para a escolha do silicato a ser utilizado numa situação de mineralogia simples, como apatita e quartzo, a utilização de amostras puras de apatita, levariam a escolha de metassilicato como o depressor que menos afeta a flutuabilidade deste mineral em um sistema com coletor tipo ácido graxo. Todavia, para a apatita de Patos de Minas, a escolha de metassilicato seria imprópria, uma vez que, dentre os reagentes testados no presente trabalho, este é o que mais afeta a flutuabilidade desta apatita. Pode-se portanto concluir, sem nenhuma grande novidade com relação a este fato, que a escolha de depressores deve necessariamente, passar por uma investigação criteriosa, verificando-se experimentalmente, quais são os mais adequados para cada sistema em particular.

Um segundo aspecto importante que deve ser enfatizado, relaciona-se aos possíveis mecanismos envolvidos na depressão de minerais portadores de cálcio por silicatos de sódio e potássio. Observa-se que a formação de compostos de superfície entre sítios cálcio e espécies aquosas dos silicatos (monoméricas ou poliméricas) parece ser uma explicação plausível para a interação que ocorre nestes sistemas. Somente assim seria possível explicar

adsorções suficientemente fortes para vencer barreiras de repulsão elétrica.

A observação experimental leva também a conclusão que a ação depressora dos silicatos testados é, em termos globais, sempre crescente com o aumento da dosagem dos reagentes, o que está em concordância com a literatura existente. Observa-se também que módulos diferentes nos silicatos podem levar a comportamentos bastante diferenciados em alguns casos, como para a apatita pura.

5 - REFERÊNCIAS

- 1 - KLASSEN, V. I., MOKROUSOV, V. A., An Introduction to the Theory of Flotation, Butterworths, Londres, 1963.
- 2 - GAUDIN, A. M., Flotation, McGraw Hill, Nova Iorque, 1957.
- 3 - FUERSTENAU, M. C.; GUTTIEREZ, G.; EIGILLANI, D. A., The Influences of Sodium Silicate on Non-Metallic Flotation Systems, Trans. SME/AIME, Vol. 241, pp 319-323, 1968.
- 4 - KRISHNAN, S. V.; IWASAKI, I., Sodium Silicate as a Dispersant in the Selective Flocculation of Iron Ores, Trans. SME/AIME, Vol. 272, pp 1984-1988, 1983.
- 5 - MARINAKIS, K. I.; SHERGOLD, H. L., Influence of Sodium Silicate Addition on the Adsorption of Oleic Acid by Fluorite, Calcite and Barite, International Journal of Mineral Processing, 14, pp 177-193, 1985.
- 6 - AROL, A. I.; IWASAKI, I., Role of Sodium Silicate as Dispersant in Selective Flocculation of Hematite, Proceedings of the II International Mineral Processing Symposium, Izmir, Turquia, (Aytekin, Y., ed.), pp 411-425, 1988.
- 7 - PARSONAGE, P. et alii, Depressant Function in Flotation of Calcite, Apatite and Dolomite, in: Reagents in the Minerals Industry (Jones, M. J., Oblatt, R., eds.), IMM, pp 33-40, 1984.
- 8 - SOLLENBERGER, C. L.; GREENWALT, R. B., Relative Effectiveness of Sodium Silicates of Different Silica-Soda Ratios as Gangue Depressants in Nonmetallics Flotation, Mining Eng., June, pp 691-693, 1958.

- 9 - FALCONE Jr., J.S., Recent Advances in the Chemistry of Sodium Silicates: Implications for Ore Beneficiation, Mining Eng., October, pp 1493-1494, 1982.
- 10- LEJA, J., Surface Chemistry of Froth Flotation, Plenum Press, 1982.
- 11- SHIN, B.S., CHOI, K.S., Adsorption of Sodium Metasilicate on Calcium Minerals, Minerals and Metallurgical Processing, November, pp 223-226, 1985.
- 12- HANUMANTHA RAO, K.; BRITT-MARIE, A.; FORSSBERG, K. S. E., Flotation of Phosphatic Material Containing Carbonatic Gangue Using Sodium Oleate as Collector and Sodium Silicate as Modifier, Int. J. Mineral Proc., 26, pp 123-140, 1989.
- 13- AQUINO, J. A., Comunicação Pessoal, 1989.
- 14- SIWEK, B.; ZEMBALA, M.; POMIANDOWSKI, A., A Method for Determination of Fine-Particle Floatability, Int. J. Mineral Proc., B, pp 65-68, 1981.
- 15- MARCIANO NETO, A., Efeito de Silicatos de Sódio e Potássio na Flutuabilidade de Apatitas, Dissertação de Mestrado, UFMG, 1989.
- 16- ARAUJO, A.C., SENIOR, G.D., Small Scale Floatability of Fines, University of British Columbia, 1984 (não publicado).
- 17- ARAUJO, A.C., Starch Modification of the Flocculation and Flotation of Apatite, Ph.D. thesis, University of British Columbia, 357p., 1988.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à FOSFÉRTIL e ao Prof João Martins da Silva.

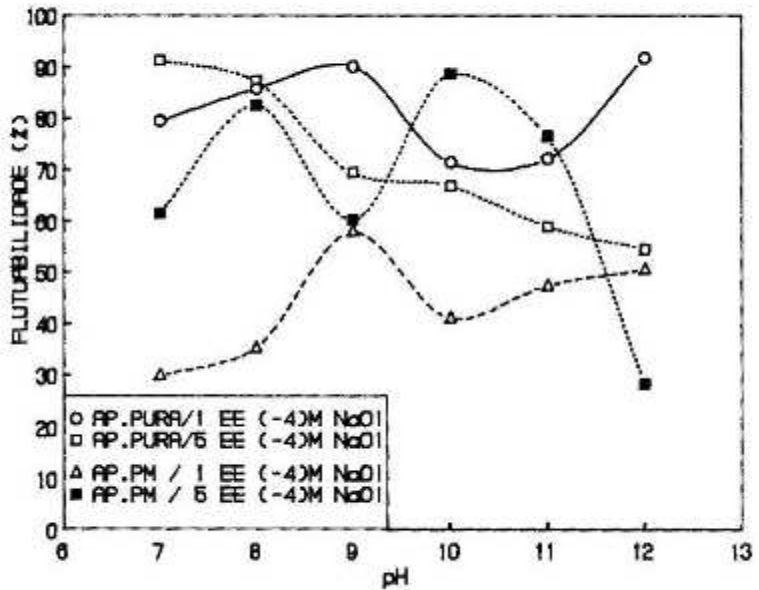


Figura 1 - Flutuabilidade das Apatitas na Ausência dos Silicatos de Sódio e Potássio.

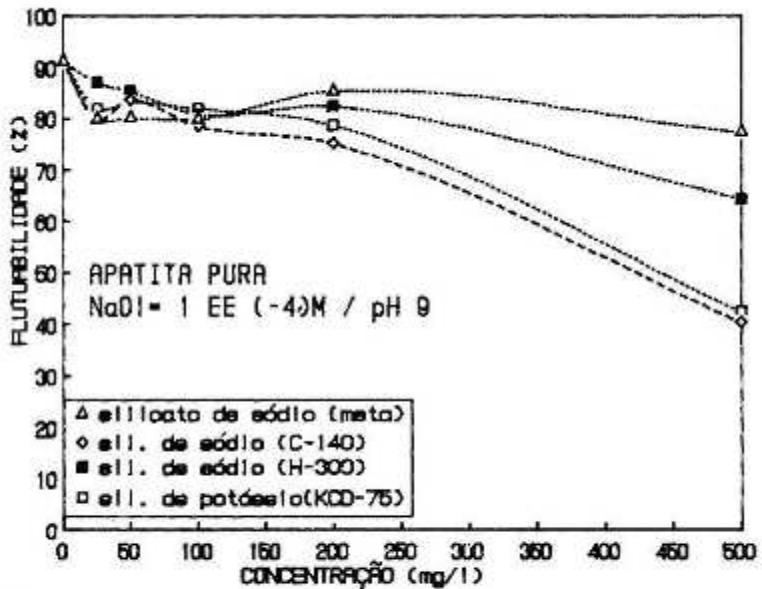


Figura 2 - Influência dos Silicatos de Sódio e Potássio na Flutuabilidade da Apatita Pura.

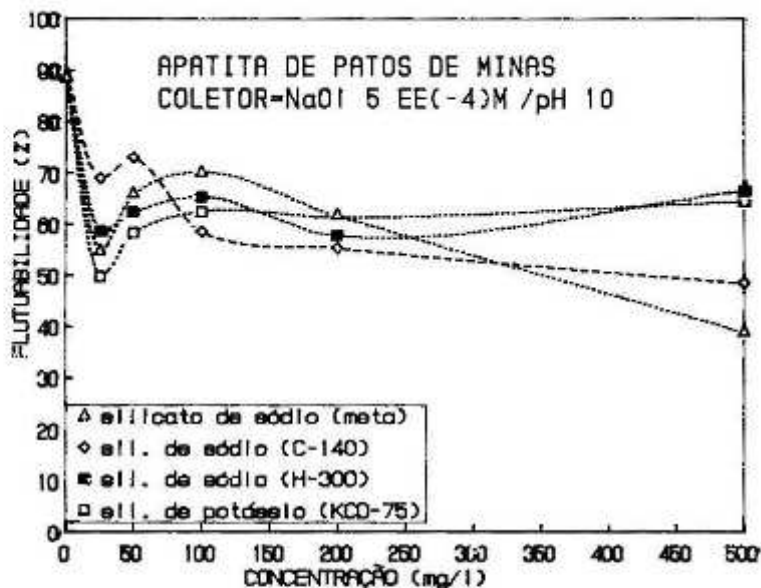


Figura 3 - Influência dos Silicatos de Sódio e Potássio na Flutuabilidade da Apatita de Patos de Minas.

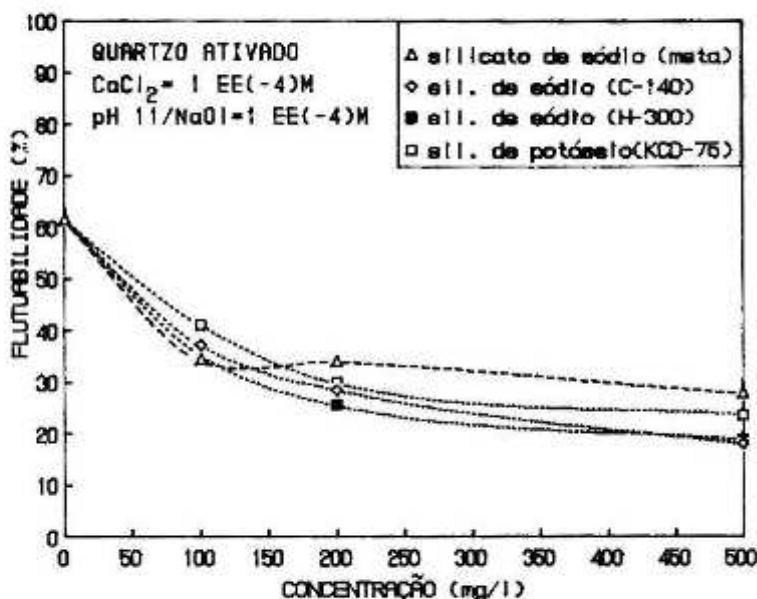


Figura 4 - Influência dos Silicatos de Sódio e Potássio na Flutuabilidade do Quartzo Ativado por Cálcio.