

INFLUÊNCIA DO MÓDULO DO SILICATO DE SÓDIO NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO: ESTUDOS FUNDAMENTAIS

Renato Souza Arantes ¹
Tamires Fonseca Souza ¹
Rosa Malena Fernandes Lima ¹

Resumo

Este artigo apresenta a influência do módulo do silicato de sódio sobre as flotabilidades e cargas superficiais da hematita e do quartzo com oleato de sódio. Baseado nos resultados dos ensaios de microflotação, efetuados em pH 7, foi observado que as flotabilidades da hematita foram maiores do que as flotabilidades do quartzo para todas as concentrações de silicato de sódio testadas independentemente do módulo do reagente. Os valores de potencial zeta da hematita tornaram-se negativos para valores de pH menores do que o ponto isoelétrico do mineral (pH 7,2) e cargas negativas maiores para valores de pH acima do seu ponto isoelétrico, o que sugere a precipitação de $\text{SiO}_{2\text{amorfa}}$ e adsorção de espécies aniônicas presentes na solução sobre a superfície do mineral, especialmente para valores de pH acima de 10. No caso do quartzo, não foi verificada influência significativa do módulo do reagente tanto nas flotabilidades quanto nos valores de potencial zeta.

Palavras-chave: Hematita; Quartzo; Flotação; Silicato de sódio.

INFLUENCE OF SODIUM SILICATE MODULUS ON IRON ORE FLOTATION: FUNDAMENTAL STUDIES

Abstract

The influence of sodium silicate modulus on the floatabilities and surface charges of hematite and quartz with sodium oleate is presented herein. Based on microflotation test results, performed at pH 7, it was observed that the floatabilities of hematite were higher than the floatabilities of quartz for all concentrations of sodium silicate tested, independent of reagent modulus. The values of zeta potential of hematite become negative for pH values smaller than the mineral isoelectric point (7.2) and have bigger negative charges for pH values above its isoelectric point, which suggests precipitation of $\text{SiO}_{2\text{amorphous}}$ and adsorption of anionic specimens present in solution on the mineral surface, especially for values of pH above 10. In the case of quartz, we were unable to verify a significant influence of the reagent modulus on floatabilities and values of the zeta potential.

Keywords: Hematite; Quartz; Flotation; Sodium silicate.

1 INTRODUÇÃO

A escolha da rota de beneficiamento para um dado minério é efetuada em função dos aspectos mineralógicos, distribuição granulométrica e teor. No caso específico de minério de ferro, a flotação catiônica reversa, utilizando amina como coletor de silicatos (quartzo e outros) e amido como depressor dos minerais de ferro, é largamente utilizada para concentração da fração $-105\ \mu\text{m}$ de minérios do Quadrilátero Ferrífero. No entanto, para minérios cada vez mais pobres (teores entre 25 a 45%) e para o reprocessamento de rejeitos depositados em barragens,

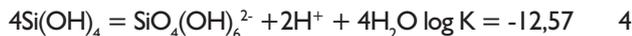
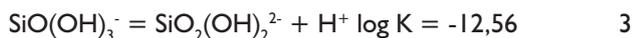
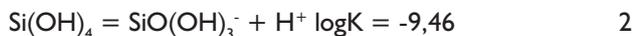
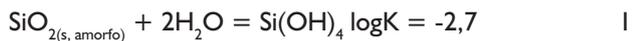
bem como para o aproveitamento de lamas descartadas nas etapas de deslamagem, pode-se pensar em empregar a flotação aniônica, utilizando sabões de ácidos graxos como coletor dos minerais de ferro [1,2].

O silicato de sódio ($m\text{NaO}_2 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot \text{O}$), usualmente é utilizado como dispersante no beneficiamento a úmido de minérios de ferro [3,4]. Na flotação de rocha fosfática, dependendo do pH, concentração e módulo do reagente (razão n/m), o mesmo é empregado como depressor de silicatos e carbonatos [5]. As equações de equilíbrio entre

¹Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral – PPGEM, Departamento de Engenharia de Minas – DEMIN, Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Campus Morro do Cruzeiro, Ouro Preto, MG, Brasil. E-mail: rosa@demin.ufop.br



as espécies de silicato de sódio presentes em meio aquoso, segundo modelo de Marinakis e Shergold [6], modificado por Qi et al. [7] são:



Rao et al. [8] efetuaram estudos de flotação direta (pH 9-10,5) de uma lama de minério de ferro (54,55% Fe, 6,72% SiO₂ e 6,80% Al₂O₃), usando silicato de sódio como depressor, oleato de sódio como coletor e polpa com 40% de sólidos. Na condição otimizada (0,2 kg/t de silicato de sódio de módulo 2,19 e 0,5 kg/t oleato de sódio) foi obtido concentrado com 58,89% Fe, 4,68% SiO₂, e 5,28% Al₂O₃ com recuperação mássica de 38,74% e recuperação metalúrgica de 41,13%. Nesse estudo verificou-se que tanto a concentração de silicato de sódio quanto o módulo do reagente tiveram efeito significativo no processo.

Arantes e Lima [9], usando planejamento estatístico de experimentos a dois níveis, estudaram a influência da dosagem de oleato de sódio (300 e 1200 g/t), % de sólidos (60 e 70%), módulo (1; 2,26 e 3,33) e dosagem de silicato de sódio (25 e 500 g/t) na flotação de uma amostra de minério de ferro (42,8% Fe e 37,5% SiO₂) em pH 7, previamente determinado por Lopes e Lima [10]. Nesses estudos, verificou-se que a recuperação metalúrgica foi acima de 90% com teores de 55% Fe. Os maiores teores de Fe e menores teores de SiO₂ nos concentrados foram obtidos para polpa com 60% de sólidos, 25 g/t de silicato de sódio

(módulo = 3,33) e 1200 g/t de oleato de sódio. O aumento do módulo do silicato de sódio de 1 para 3,33 acarretou aumento tanto na recuperação (1,2%) quanto no teor (2,3%) de Fe e decréscimo do teor de SiO₂ (2,3%) nos concentrados obtidos. Visando ao entendimento dos resultados de flotação em bancada dos ensaios efetuados por Arantes e Lima [9], esse trabalho apresenta o efeito do módulo do silicato de sódio sobre a flotabilidade e carga superficial da hematita e quartzo com oleato de sódio em pH 7.

2 MATERIAS E MÉTODOS

2.1 Amostras Minerais e Reagentes

A composição química e perda por calcinação das amostras minerais (hematita e quartzo), os reagentes usados nos ensaios de microflotação e medidas de potencial zeta estão apresentadas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

A preparação das soluções primárias (5% p/v) de silicato de sódio de diferentes módulos constou da pesagem dos reagentes, descontando a água presente nos mesmos. A saponificação do ácido oleico com NaOH (10% p/v) e posterior diluição para concentração a 1% p/v foi efetuada conforme metodologia descrita por Arantes e Lima [9].

2.2 Testes de Microflotação e Medidas de Potencial Zeta

Os ensaios de microflotação, em função da dosagem e módulo do silicato de sódio (Tabela 3), foram efetuados em triplicata nas condições de máxima flotabilidade da hematita (pH = 7 e 50 mg/L de oleato de sódio), determinadas previamente por Lopes e Lima [10]. As amostras minerais de 1 g (faixa granulométrica -106 + 43 μm) eram introduzidas

Tabela 1. Composição química e perda por calcinação das amostras de hematita e quartzo, usadas nos ensaios de microflotação e medidas de potencial zeta

Teores (%)	Minerais			
	Hematita		Quartzo	
	Microflotação	Potencial zeta	Microflotação	Potencial zeta
Fe _{Total}	68,89	69,30	–	–
FeO	0,37	0,35	–	–
Fe ₂ O ₃	98,08	98,7	0,05	0,34
SiO ₂	0,27	0,30	99,00	98,50
Al ₂ O ₃	0,17	0,29	0,22	0,41
P	0,02	0,02	–	–
Mn	0,073	0,053	–	–
CaO	0,07	0,06	0,20	0,03
MgO	0,03	0,03	–	0,03
TiO ₂	0,02	0,02	0,04	0,04
Na ₂ O	–	–	0,03	0,02
PPC	0,35	0,38	–	0,06

PPC – perda por calcinação.

Tabela 2. Reagentes utilizados nos testes de microflotação e medidas de potencial zeta

Módulo	Depressor: Silicato de sódio (comercial)					
	Composição química			Propriedades		
	SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O	% de sólidos	Densidade (g/L)	Viscosidade (cP)
1	28,8	28,8	42,5	57,6	-	-
2,26	33,3	14,7	52,0	48,0	1,6	1350
3,33	29,9	8,9	61,3	38,7	1,4	540

Coletor: Oleato de sódio – Concentração de 50 mg/L (Lopes e Lima) [10]
 Modulador de pH: NaOH (Dinâmica) e HCl (Vetec)
 Meio iônico: NaCl (Vetec) – Concentração de 10⁻³ mol/L

Tabela 3. Concentração (mol/L) de SiO₂ em função da dosagem de silicato de sódio

Silicato de sódio (SS)		Dosagem de SS (mg/L)				
Módulo	Notação	1	10	20	50	100
1	SS1	8,32x10 ⁻⁶	8,32x10 ⁻⁵	1,66x10 ⁻⁴	4,16x10 ⁻⁴	8,32x10 ⁻⁴
2,26	SS2,26	1,15x10 ⁻⁵	1,15x10 ⁻⁴	2,31x10 ⁻⁴	5,77x10 ⁻⁴	1,15x10 ⁻³
3,33	SS3,33	1,28x10 ⁻⁵	1,28x10 ⁻⁴	2,56x10 ⁻⁴	6,4x10 ⁻⁴	1,29x10 ⁻³

no tubo de Hallimond modificado, adicionava-se 100 mL da solução de silicato de sódio na dosagem adequada em pH previamente ajustado para 7 e efetuava-se o condicionamento por 6 min. Em seguida, era introduzido o oleato de sódio, ajustava novamente o pH para 7, caso necessário, e procedia-se o condicionamento de 4 e 6 min., respectivamente para a hematita e para o quartzo. Então, o volume da célula (250 mL) era completado com água destilada em pH 7. Finalmente, as amostras minerais eram flotadas por um minuto, utilizando vazão de 60 mL/min de nitrogênio comercial.

Para determinação do potencial zeta com réplica das amostras minerais -10 µm (suspensão de 0,01%) foi utilizado o zetâmetro Malvern Zetasizer Nano Z – ZEN 2600 do Laboratório de Propriedades Interficiais do DEMIN/UFOP. Foram levantadas curvas de potencial zeta dos minerais na ausência e condicionados com silicato de sódio na concentração de 100 mg/L. As concentrações correspondentes de SiO₂ (mol/L) dos silicatos de sódio de diferentes módulos podem ser vistas na Tabela 3. Como meio iônico foi utilizada NaCl na concentração de 10⁻³ mol/L em todos os ensaios efetuados.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Espécies de Silicato em Meio Aquoso

Na Figura 1 está apresentado o digrama de espécies de silicato de sódio em meio aquoso em função do pH, que foi calculado, usando as constantes de equilíbrio das Equações 1 a 4 para concentração de 100 mg/L de silicato de sódio de módulo 3,33 (1,29 x 10⁻³ mol/L de SiO₂). De modo geral, pode-se afirmar que a concentração das

espécies de silicato presentes em meio aquoso depende da concentração do reagente adicionado (Tabela 3) e do pH.

Observa-se pela Figura 1, que em meio aquoso em pH 7 a espécie predominante é o SiO_{2(amorfa)} da ordem de 10⁻³mg. As concentrações de Si(OH)₄ e SiO(OH)₃⁻ são da ordem de 10⁻⁵mol/L e 10⁻⁸ mol/L, respectivamente.

3.2 Microflotação e Potencial Zeta

Observa-se pela Figura 2 que as flotabilidades da hematita em pH 7 decresceram de 20% em relação à flotabilidade máxima (100%) do mineral com oleato de sódio [10] para as concentrações de SS3,33 de 50 e 100 mg/L, o que pode estar relacionado com as baixas concentrações das espécies aniônicas dos reagentes SS1 e SS2,26 neste valor de pH. No caso do quartzo (Figura 3) para dosagens maiores o decréscimo da flotabilidade foi da mesma ordem de grandeza da hematita. No entanto, não foi observada diferença significativa nos resultados obtidos com os reagentes de diferentes módulos. Estes resultados explicam a alta recuperação de Fe e altos teores de SiO₂ nos concentrados obtidos por Arantes e Lima [9] e Lopes e Lima [10].

Observa-se pela Figura 4, que os valores de potencial zeta da hematita na ausência de reagente (NaCl = 10⁻³M) caiu bruscamente de 13mV em pH 6,8 para -32 mV em pH 7,9.

Pela curva NaCl = 1 mM, o ponto isoelétrico da hematita ocorreu em pH 7,2 [11]. Os valores de potencial zeta da hematita após condicionamento com SS1 foi negativo em toda faixa de pH. Para valores de pH abaixo de 7, a espécie predominante em meio aquoso é o SiO_{2(s,amorfa)}. Para valores de pH acima de 7, verifica-se o aumento das espécies aniônicas (Figura 1), que se adsorveram sobre a superfície do mineral. Os valores de potencial zeta da hematita condicionada com SS2,26 e SS3,33, foram praticamente iguais, o que está relacionado com concentrações de espécies de

$\text{SiO}_{2(s, \text{amorfa})}$ e aniônicas da mesma ordem de grandeza para os dois reagentes. Comportamento similar foi observado nos valores de potencial zeta da magnetita condicionada com silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{OSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) [12]. Baseado no

modelo de complexação superficial para quantificar a borda de adsorção de silicatos sobre óxidos de ferro (goethita, hematita e magnetita) Jordean et al. [13] concluíram que dois tipos de complexos superficiais ($\equiv\text{FeH}_3\text{SiO}_4$ e $\equiv\text{FeH}_2\text{SiO}_4^-$) se

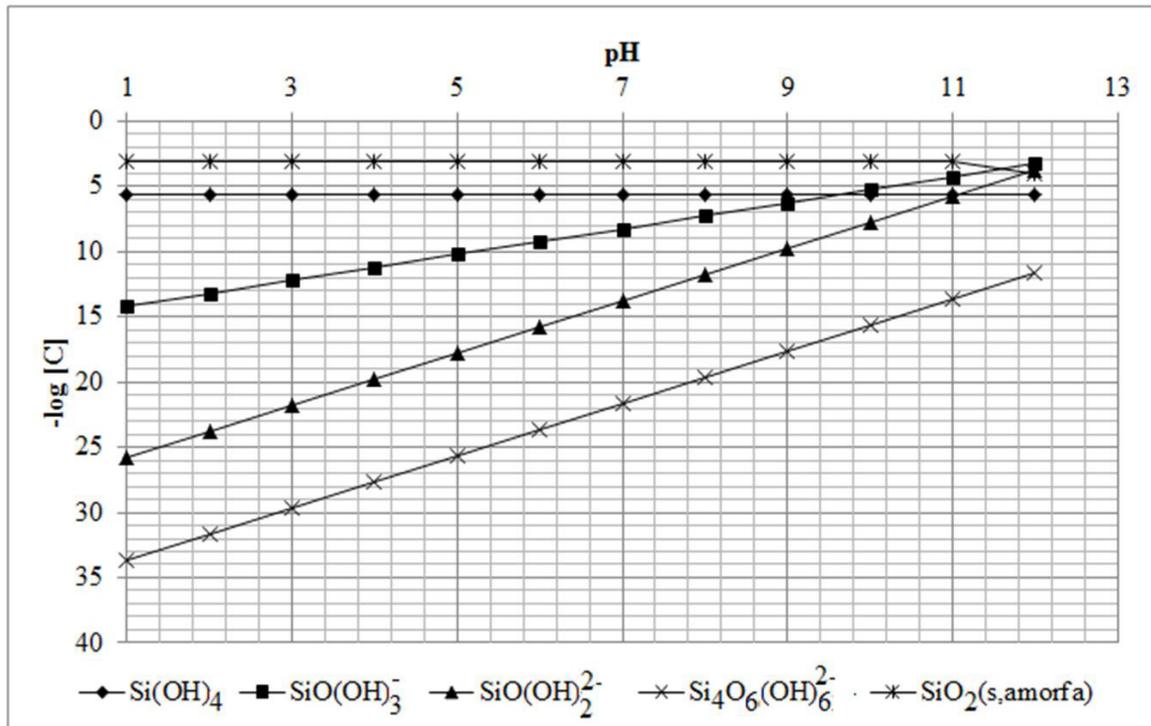


Figura 1. Espécies de silicato em meio aquoso (SS3,33 = 100mg/L) em função do pH.

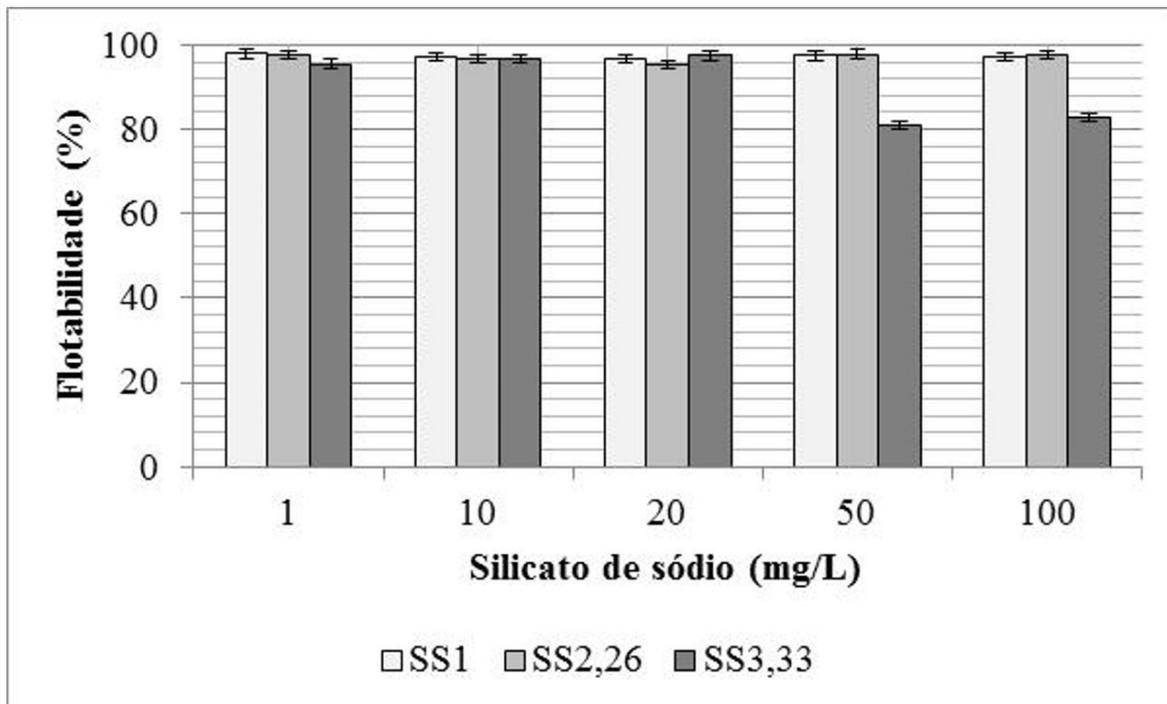


Figura 2. Flotabilidade da hematita em função da dosagem e módulo de silicato de sódio em pH 7 e oleato de sódio (50 mg/L).

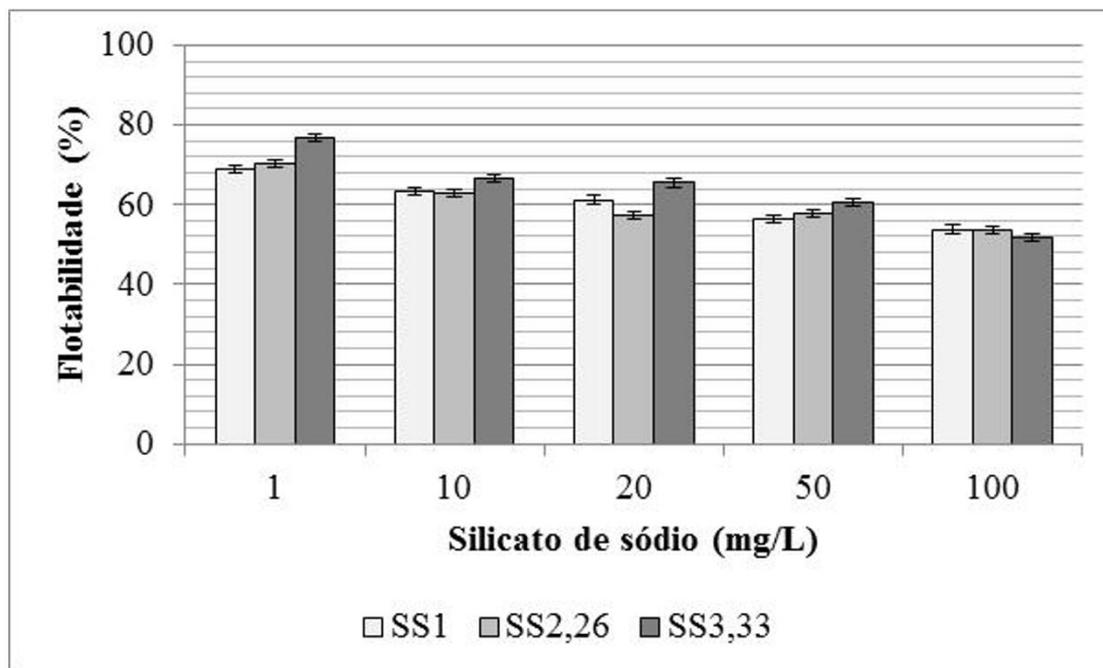


Figura 3. Flotabilidade do quartzo em função da dosagem e módulo de silicato de sódio em pH 7 e 50 mg/L de oleato de sódio.

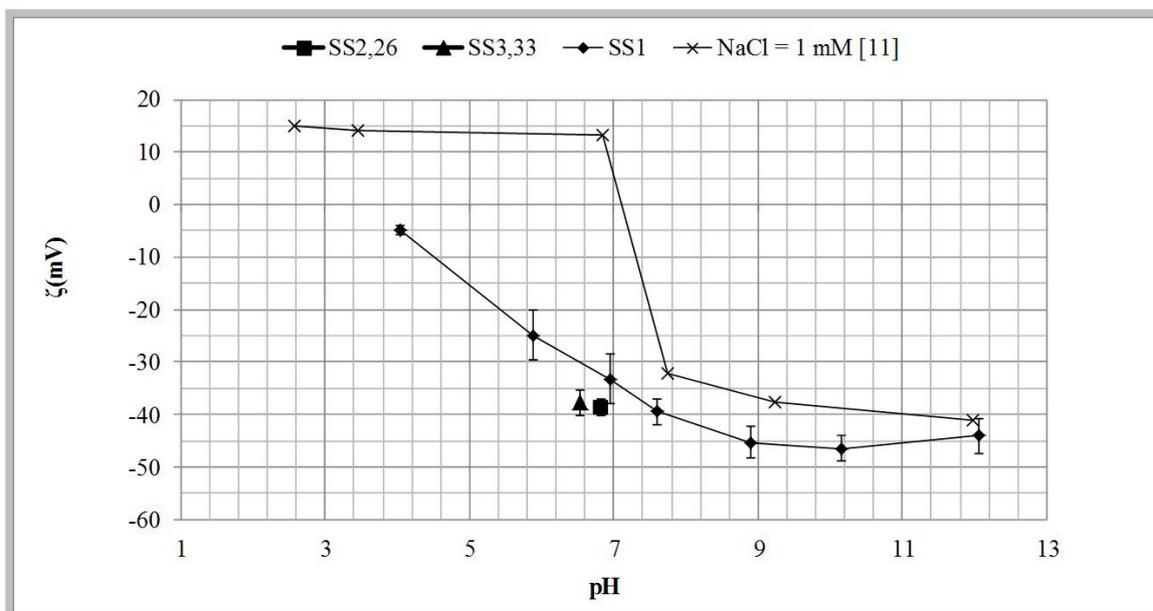


Figura 4. Potencial zeta da hematita na ausência e presença de silicato de sódio (100 mg/L).

formam nas superfícies dos mesmos. Jolstera et al. [14] em estudos de adsorção de espécies de silicato solúveis ($\text{Si}(\text{OH})_4$) sobre a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) por titulação potenciométrica de alta precisão, análises espectroscópicas e determinações de potencial zeta sugeriram três complexos superficiais ($\equiv\text{FeOSiO}_2(\text{OH})_3$; $\equiv\text{FeOSiO}(\text{OH})_2^-$ e $\equiv\text{FeOSiO}_2(\text{OH})^{2-}$) sobre a superfície da maghemita.

Pela Figura 5, observa-se que os valores de potencial zeta do quartzo condicionado com silicato de sódio de diferentes módulos não variaram significativamente e foram praticamente iguais aos valores de potencial zeta do mineral na ausência de silicato de sódio. Estes resultados estão coerentes com os resultados dos ensaios de microflotação (Figura 3), uma vez que em pH 7 a espécie predominante é o $\text{SiO}_{2(s,\text{amorfa})}^0$.

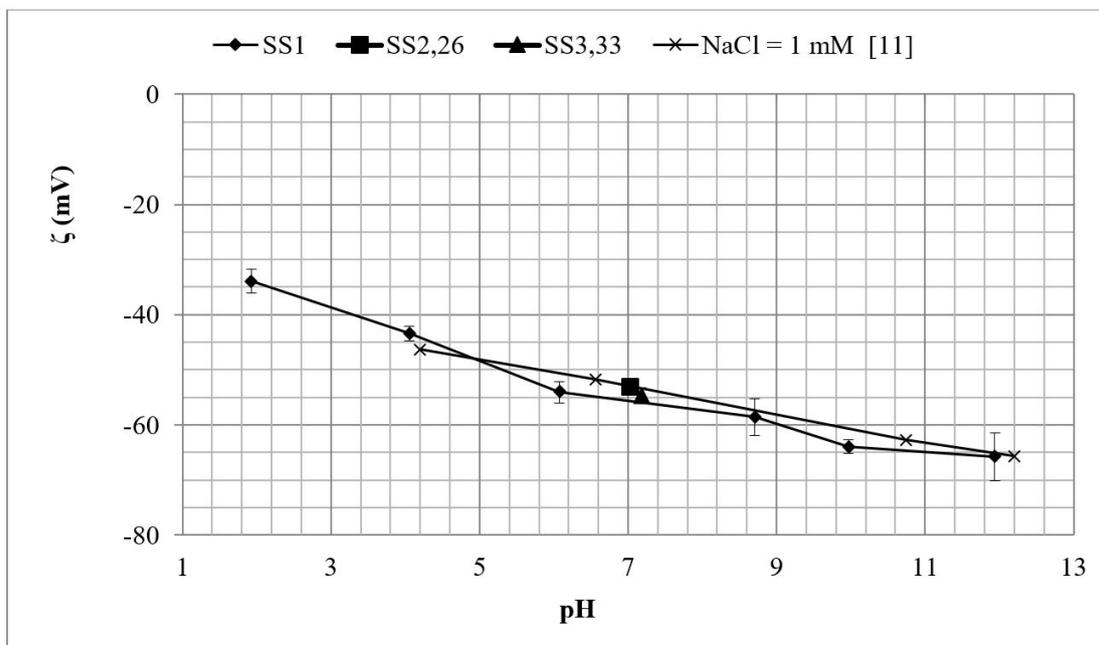


Figura 5. Potencial zeta do quartzo na ausência e presença de silicato de sódio (100 mg/L).

4 CONCLUSÕES

Baseado nos resultados dos ensaios de microflotação foi observado que as flotabilidades da hematita foram maiores do que as flotabilidades do quartzo para todas as concentrações de silicato de sódio testadas independentemente do módulo do reagente. Os valores de potencial zeta da hematita tornaram-se negativos para valores de pH abaixo do ponto isoelétrico do mineral (pH 7,2) e cargas negativas maiores para valores de pH acima do ponto isoelétrico, o que sugere a precipitação de $\text{SiO}_{2(s, \text{amorfa})}$ e adsorção de

espécies aniônicas presentes na solução, especialmente para valores de pH acima de 10. No caso do quartzo, não foi verificada influência significativa do módulo do reagente tanto nas flotabilidades quanto nos valores de potencial zeta.

Agradecimentos

Os autores agradecem as bolsas concedidas pelo CNPq e pela FAPEMIG e aos auxílios financeiros concedidos pelo CNPq, Vale e CAPES.

REFERÊNCIAS

- Houot R. Beneficiation of iron ore by flotation – review of industrial and potential applications. *International Journal of Mineral Processing*. 1983;10(3):183-204.
- Uwadiale GG. Flotation of iron oxides and quartz: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 1992;11:129-161.
- Al-Wakeel MI, El-Rahman MKA. Beneficiation of low grade Ghorabi iron ore, Bahariya Oasis, Egypt: a case study. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2006; 115(4):177-182.
- Ma M. The dispersive effect of sodium silicate on kaolinite particles in process water: implication for iron-ore processing. *Clays and Clay Minerals*. 2011;59(3):233-239.
- Zhang P, Snow R, Peres AEC, El-Shall H, El-Midany A. Depressants in nonsulfide minerals flotation. In: Fuerstenau MC, Jameson G, Yonn R, editors. *Froth flotation: a century of innovation*. Markham: SME; 2007. p. 555-574.
- Marinakos KI, Shergold HL. Influence of sodium silicate addition on the adsorption of oleic acid by fluorite, calcite and barite. *International Journal of Mineral Processing*. 1985;14:177-193.
- Qi GW, Klauber C, Warren LJ. Mechanism of action of sodium silicate in the flotation of apatite from hematite. *International Journal of Mineral Processing*. 1993;39:251-273.

- 8 Rao, S. R., Vijayakumar, T. V., Rao, S. S., Prabhakar, S. Raju, G. B. Effectiveness of sodium silicate as gangue depressants in iron ore slimes flotation. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2011;18(5):515-522.
- 9 Arantes RS, Lima RMF. Influence of sodium silicate modulus on iron ore Flotation with sodium oleate. *International Journal of Mineral Processing*. 2013;125:157-160.
- 10 Lopes GM, Lima RMF. Flotação direta de minério de ferro com oleato de sódio. *Revista Escola de Minas*. 2009;62(3):323-329.
- 11 Nascimento DR, Pereira RD, Lima RMF. Influence of sodium silicate on floatability and charge of hematite and quartz with sodium oleate. *Latin American Applied Research*. 2013;43:189-191.
- 12 Potapova E, Yang X, Grahn M, Holmgren A, Forsmo SPE, Fredriksson A, et al. The effect of calcium ions, sodium silicate and surfactant on charge and wettability of magnetite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011(1-3);386:79-86.
- 13 Jordean N, Marmier N, Lomenech C, Giffaut E, Ehrhardt J. Sorption of silicates on goethite, hematite and magnetite: experiments and modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007;312:224-229.
- 14 Jolstera R, Gunneriusson L, Forsling W. Adsorption and surface complex modeling on maghemite in aqueous suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010;342:493-498.

Recebido em: 03 Jun. 2016

Aceito em: 27 Ago. 2016