

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**

**Centro de Tecnologia e Geociências**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral - PPGEMinas**

**MECANISMO DE AÇÃO DO SILICATO DE SÓDIO COMO  
DEPRESSOR EM FLOTAÇÃO**

**João Paulo Pereira da Silva**

**Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia**

**Recife**

**2011**

**JOÃO PAULO PEREIRA DA SILVA**

**MECANISMO DE AÇÃO DO SILICATO DE SÓDIO COMO  
DEPRESSOR EM FLOTAÇÃO**

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Mineral da  
Universidade Federal de Pernambuco como  
parte dos requisitos para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Mineral**

**Área de Concentração:**

**Rochas e Minerais Industriais**

**Orientador:**

**Prof. Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar**

**Recife**

**2011**

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Raquel Cortizo, CRB-4 664

P324a Silva, João Paulo Pereira da.  
Mecanismo de ação do silicato de sódio como depressor em flotação / João Paulo Pereira da Silva. - Recife: O Autor, 2011. vi, 65 folhas, il., gráfs., tabs., figs.

Orientador: Prof. Dr: Carlos Adolpho Magalhães Baltar.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, 2011.

Inclui Referências Bibliográficas e Anexo.

1. Engenharia Mineral 2. Silicato de sódio 3. Mecanismo de ação de depressor 4. Influência do PH. 5. Análises por infravermelho. 6. Depressão de calcita. 7. Depressão de quartzo. I. Baltar, Carlos Adolpho ( Orientador). II. Título.

622.35 CDD (22. ed.)

UFPE  
BCTG/2011-152

Orientador: Prof. Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar  
(DEMINAS/UFPE)

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Eduardo Clark Peres  
(DEMET/UFMG)

Prof<sup>a</sup>. Dra. Rosa Maria Souto Maior  
(DQF/UFPE)

Prof. Dr. Aureo Octavio Del Vecchio Machado  
(PPGEMinas/UFPE)

Coordenador do PPGEMinas:

Prof. Dr. Júlio Cezar de Souza  
(PPGEMinas/ UFPE)

À minha Família

## AGRADECIMENTOS

Ao nosso maravilhoso Deus, por me permitir lutar, apreender e caminhar.

Ao professor Carlos Adolpho, pela paciência, amizade, orientação e, principalmente pelo incentivo e confiança, fundamentais para o meu aprendizado e amadurecimento, pessoal e profissional.

A todos os professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia mineral da Universidade Federal de Pernambuco – (PPGEMinas/UFPE).

Ao professor José Yvan, pela confiança, amizade, apoio e incentivo a continuar na busca pelo conhecimento.

A todos os colegas do Laboratório de Processamento Mineral e Resíduos – (LPMR/IFRN), em especial aos que compartilharam de todas as dificuldades enfrentadas em nossas viagens semanais, pelas sugestões e amizade.

A os colegas, professores e pesquisadores do Grupo de Tecnologia Mineral – (GTM/UFPE) pelo apoio, sugestões e contribuições técnicas.

À professora Márcia Rodrigues Pereira e ao bolsista Ângelo Anderson do Laboratório de Membranas e Colóides - (LMC/UFRN), pelas análises de FT-IR, atenção, confiança e sugestões.

Ao CNPq, Fapern, Funcern, IFRN através do Projeto Fortalecimento da Estrutura de Apoio a Pesquisa para o APL Mineral do RN, pelo suporte financeiro.

Aos que amamos, pela grandeza com que souberam compreender o sentido de nossa luta, dispensando-nos muitas vezes de seu convívio para enfrentar nossas obrigações.

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS .....	i
LISTA DE FIGURAS .....	ii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	iv
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO .....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1 HISTÓRICO E IMPORTÂNCIA DA FLOTAÇÃO .....	9
3.2 SISTEMAS DE REAGENTES .....	10
3.2.1 Coletores .....	11
3.2.1.1 Aminas (coletores catiônicos) .....	12
3.2.1.2 Ácidos carboxílicos e seus sais ( <i>coletores aniônicos</i> ).....	14
3.2.2 Modificadores .....	15
3.2.2.1 Dispersante .....	16
3.2.2.2 Depressor .....	16
3.2.2.3 Reguladores de pH.....	17
3.3 O SILICATO DE SÓDIO .....	17
3.3.1. Produção e Usos Industriais.....	17
3.3.2. Características físicas e químicas.....	20
3.3.3. Espécies formadas em solução .....	21
3.3.3.1 Espécie coloidal .....	22
3.3.3.2 Espécie monomérica .....	22
3.3.3.3 Espécie polimérica .....	22
3.3.4. Espécies observadas em superfícies minerais.....	24
3.3.5. Aplicações na flotação .....	25

3.4 ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA .....	27
4 EXPERIMENTAL .....	30
4.1 MATERIAL .....	30
4.2 REAGENTES .....	31
4.3 EQUIPAMENTOS E MÉTODOS .....	31
4.3.1 Classificador (peneiramento a úmido).....	31
4.3.2 Analisador de tamanho de partículas (difração a laser).....	32
4.3.3 Espectrofotômetro (análise química por fluorescência de raios-X) .....	32
4.3.4 Difrátômetro de raios-X (determinação mineralógica) .....	32
4.3.5 Tubo de Hallimond modificado (microflotação).....	32
4.3.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) .....	36
4.3.7 Instrumento de potencial eletrocinético (determinação do potencial zeta) .....	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
5.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA .....	38
5.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA.....	39
5.3 POTENCIAL ZETA.....	41
5.4 ANÁLISES DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO .....	43
5.4.1 Amostras Naturais.....	44
5.4.2 Quartzo após condicionamento.....	45
5.4.3 Calcita após condicionamento. ....	49
5.5 ESTUDOS DE FLOTAÇÃO.....	54
5.5.1 Quartzo com amina e silicato de sódio .....	54
5.5.2 Calcita com oleato de sódio e silicato de sódio .....	58
5.5.3 Calcita com amina e silicato de sódio.....	59
7 CONCLUSÕES.....	60
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	61
ANEXO 1 – PROCEDIMENTO DE PREPARO DO OLEATO DE SÓDIO .....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Outras aplicações da flotação. ....	10
Tabela 2. Número de substituição e tipo amina originada (adaptada de Baltar, 2008). ....	13
Tabela 3. Aplicações e funções do silicato de sódio. ....	19
Tabela 4. Atribuições de bandas de infravermelho em soluções aquosas de silicato de sódio (adaptado de Halasz <i>et al.</i> , 2010). ....	23
Tabela 5. Atribuições de frequências vibracionais na região do infravermelho para ligações selecionadas. ....	24
Tabela 6. Regiões espectrais do infravermelho (adaptada de Skoog <i>et al.</i> , 2001). ....	27
Tabela 7. Principais Aplicações da técnica de infravermelho (adaptada de Skoog <i>et al.</i> , 2001). ....	29
Tabela 8. Composição química das amostras de calcita e quartzo. ....	39

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração do método de flotação mineral e suas três fases constituintes. ....	4
Figura 2. Ilustração do ângulo de contato formado em uma superfície mineral. ....	6
Figura 3. Ilustração das etapas de flotação. (a) colisão; (b) adesão – formação do ângulo de contato e (c) transporte. ....	8
Figura 4. Representação de uma molécula com estrutura heteropolar. ....	12
Figura 5. Estrutura molecular do oleato de sódio (adaptado de Bulatovic, 2007). ....	14
Figura 6. Etapas de processos para a produção do silicato de sódio. ....	18
Figura 7. Vibrações de estiramento (adaptada de Skoog <i>et al.</i> , 2001). ....	28
Figura 8. Vibrações de deformação angular. Nota: (+) indica movimento para fora da página, no sentido do leitor; (-) indica movimento para longe do leitor, no sentido para dentro da página (adaptada de Skoog <i>et al.</i> , 2001). ....	28
Figura 9. Fluxograma com as etapas de cominuição de onde as amostras procederam. ....	30
Figura 10. Aparato, composto por Tubo de Hallimond; agitador magnético; rotâmetro; compressor e kitazato com filtro cerâmico, empregado nos testes de microflotação. ....	33
Figura 11. Fluxograma dos passos realizados nas etapas de separação por tamanho e microflotação. ....	35
Figura 12. Distribuição de tamanho de partículas da calcita usada nos testes de flotação. ....	38
Figura 13. Distribuição de tamanho de partículas do quartzo usado nos testes de flotação. ....	39
Figura 14. Difratoograma de raios-X da amostra de quartzo utilizado no estudo. ....	40
Figura 15. Difratoograma de raios-X da amostra de calcita utilizada no estudo. ....	40
Figura 16. Potencial zeta da calcita em função do pH na condição: Natural (ausência de reagentes) e Amina (na presença de amina 150g/t). ....	41
Figura 17. Potencial zeta da calcita em função do pH nas condições: Natural (sem reagentes), SS (com silicato de sódio 3000g/t) e SS + Amina (presença de ambos reagentes). ....	42
Figura 18. Potencial zeta da calcita em função do pH na condição: Natural (ausência dos reagentes) e Oleato (na presença de oleato 150g/t). ....	42
Figura 19. Potencial zeta da calcita em função do pH nas condições: Natural (ausência de reagentes), SS (com silicato de sódio 3000g/t) e SS + Oleato (presença de ambos reagentes). ....	43
Figura 20. Espectro de infravermelho do quartzo “in natura”. ....	44
Figura 21. Espectro de infravermelho da calcita “in natura”. ....	45

Figura 22. Espectros do quartzo, antes e depois do condicionamento com silicato de sódio em diversas concentrações e pH 11. ....	46
Figura 23. Espectros do quartzo “in natura” e condicionado com silicato de sódio em diferentes concentração e pH 7. ....	47
Figura 24. Corte dos espectros do quartzo “in natura” e condicionado com o silicato de sódio em diversas concentrações e pH 7. ....	48
Figura 25. Mecanismo proposto para a adsorção do $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ na superfície do quartzo. ....	48
Figura 26. Espectros da calcita antes e depois do condicionamento com silicato de sódio em diversas concentrações e pH 11. ....	50
Figura 27. Espectros da calcita, antes, e depois do condicionamento “in natura” e condicionada com silicato de sódio em diversas concentrações e pH 7. ....	51
Figura 28. Corte dos espectros da calcita, antes, e depois do condicionamento com o silicato de sódio em diversas concentrações e pH 7. ....	52
Figura 29. Mecanismo proposto para a adsorção do $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ na superfície da calcita. ....	53
Figura 30. Efeito do silicato de sódio, em diferentes concentrações, na flotação do quartzo com amina (150 g/t) em diversos valores de pH. ....	54
Figura 31. Influência da concentração da amina na flotação do quartzo pré-condicionado com silicato de sódio (3000 g/t). ....	55
Figura 32. Influência do módulo do silicato de sódio na flotação do quartzo com amina (150g/t) em pH 7. ....	56
Figura 33. Influência do módulo do silicato de sódio na flotação do quartzo com amina (150g/t) em pH 11. ....	57
Figura 34. Efeito da concentração do silicato de sódio, e do pH, na flotação da calcita com oleato de sódio (150g/t). ....	58
Figura 35. Efeito do silicato de sódio em diversos valores de pH e concentração na flotação da calcita com amina (150g/t). ....	59

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Símbolo	Descrição	Unidade
RPM	Rotação por minuto	rpm
$P_f$	Probabilidade de flotação	-
$P_c$	Probabilidade colisão	-
$P_a$	Probabilidade adesão	-
$P_t$	Probabilidade transporte	-
$d_p$	Diâmetro da partícula	mm
$d_b$	Diâmetro da bolha	mm
$\Delta G$	Energia livre	J
$\gamma_{GS}$	Tensão superficial na interface gás-sólido	dinas.cm <sup>-1</sup>
$\gamma_{SL}$	Tensão superficial na interface sólido-líquido	dinas.cm <sup>-1</sup>
$\gamma_{LG}$	Tensão superficial na interface líquido-gás	dinas.cm <sup>-1</sup>
$\theta$	Ângulo teta	graus °
$\cos \theta$	Cosseno do ângulo teta	graus °
$\tau_c$	Tempo de contato	s
$\tau_i$	Tempo de indução	s
$P_d$	Probabilidade de destruição do agregado bolha-partícula	-
$mf$	Massa flotada	g
$ma$	Massa não flotada	g
$v$	Vibrações de estiramento	-
$\delta$	Vibrações de deformação	-
$v_{as}$	Vibração assimétrica	-
$v_s$	Vibração simétrica	-
$\delta_{as}$	Vibração de deformação assimétrica	-
$\delta_s$	Vibração de deformação simétrica	-

## RESUMO

O silicato de sódio é um reagente modificador amplamente utilizado em flotação como reagente depressor, dispersante, entre outras funções. A interação entre o silicato de sódio e a superfície mineral é pouco entendida. Este trabalho teve como objetivo investigar o mecanismo de ação do silicato de sódio como depressor na flotação dos minerais quartzo e calcita. O experimento foi realizado utilizando amostras (quartzo e calcita) de alta pureza com granulometria inferior a 147  $\mu\text{m}$ . A amostra foi caracterizada quanto à distribuição granulométrica (difração laser), composição química (fluorescência de raios-X) e composição mineralógica (difração de raios-X). Os resultados da caracterização química mostraram uma calcita com 52,7 % de CaO e 1,140% de MgO, e um quartzo com 97,4 % de SiO<sub>2</sub>. A análise mineralógica confirmou a elevada pureza das amostras usadas na pesquisa. 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 1500 g/t, obteve-se quase a depressão total (96% para a calcita e 97% para o quartzo). A variação do módulo do silicato de sódio não alterou o seu desempenho na flotação do quartzo com amina (150g/t). 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. Os espectros de infravermelho mostraram que, em pH 7, os monômeros Si(OH)<sub>4</sub> e SiO(OH)<sub>3</sub> adsorveram-se na superfície mineral do quartzo e calcita. Os resultados do potencial zeta da calcita foram alterados após condicionamento com silicato de sódio na faixa de pH entre 7 e 9. A partir do pH 10 o potencial zeta da calcita não se reduziu.

**Palavras-chave:** Silicato de sódio; mecanismos de ação de depressor; influência do pH; análises por infravermelho; depressão de calcita; depressão de quartzo.

## ABSTRACT

Sodium silicate (water glass) is a modifier reagent widely used in flotation as depressant and dispersant, among other functions. The interaction between sodium silicate and the mineral surface is poorly understood. This work aimed to investigate the mechanism of action of sodium silicate as depressant in the flotation of the minerals quartz and calcite. The experiment was performed using samples (quartz and calcite) of high purity with particle size less than 147 $\mu$ m. The sample was characterized regarding the size distribution (laser diffraction), chemical composition (X-ray fluorescence) and mineralogical composition (X-ray diffraction). The results of chemical characterization showed a calcite with 52,8 % CaO and 1,1 % MgO, and a quartz with 97,4 % SiO<sub>2</sub>. The mineralogical analysis confirmed the high purity of the samples used in the research. The microflotation studies in a Hallimond tube showed that in all systems tested, the efficiency of sodium silicate increased with the concentration. Almost total depression (96 % for quartz and 97 % for calcite) was achieved for the concentration 1500 g/t. The variation of the sodium silicate modulus did not affect its performance in the flotation of quartz with amine (150 g/t). The most effective pH range was observed between 5 and 8. At pH 11, sodium silicate did not work as depressant. The infrared spectra showed that at pH 7, the monomer Si(OH)<sub>4</sub> and SiO(OH)<sub>3</sub> adsorbed on the surface of the mineral quartz and calcite. The results of calcite zeta potential were altered after conditioning with sodium silicate in the pH range between 7 and 9, while from pH 10 and above the zeta potential of calcite was not reduced.

**Keywords:** Sodium silicate; infrared analysis; mechanism of depressant action; calcite depression; quartz depression

## 1 INTRODUÇÃO

A flotação é um método de separação de espécies, complexo, versátil e eficiente, com ampla aplicação para a concentração mineral. O método explora as diferenças nas propriedades superficiais de partículas minerais.

Em flotação, utilizam-se diversos reagentes com a finalidade de aumentar as diferenças entre as características originais das superfícies das espécies minerais presentes.

As aminas e o oleato de sódio são coletores tradicionais para o quartzo e a calcita, respectivamente. Os primeiros são coletores catiônicos que se adsorvem por interação eletrostática em superfícies com excesso de carga negativa, enquanto os carboxilatos formam compostos químicos em superfícies com íons alcalino terrosos (Baltar, 2010).

Os reagentes depressores são essenciais para aumentar a seletividade do processo, evitando a hidrofobização dos minerais de ganga.

O silicato de sódio (SS) é, provavelmente, um dos produtos químicos mais utilizados, industrialmente, devido às suas propriedades originais como: estabilidade química, viscosidade, capacidade de polimerização, modificador de cargas superficiais, etc. Na flotação de minérios, o silicato de sódio é usado como reagente modificador.

Apesar da sua importância, a ação do silicato de sódio como depressor ainda é pouco entendida. Vários autores apresentaram diferentes interpretações com relação à ação do silicato de sódio: Castro e Hoces (1993) acreditam que a ação depressora do silicato de sódio depende da concentração de sílica ácida presente na solução. Fuerstenau *et al.*, (1968) observaram que a sílica coloidal foi responsável pela depressão da calcita- $CaCO_3$ , enquanto que os ânions de silicato deprimiram a fluorita- $CaF_2$ . Glembotski *et al.*, (1961) *apud* Bulatovic (2007) citaram que, em muitos casos, as micelas de ácido de sílica hidratada são responsáveis pela depressão. A adsorção da sílica nos minerais de fluorita; calcita e barita, segundo Marinakis e Shergold (1985), ocorreu através de interações entre as espécies  $Si(OH)_4$  e  $Si(OH)_3^-$  e os sítios catiônicos superficiais. Eigeles (1964) *apud* Gong *et al.*, (1993) citaram que enquanto as espécies iônicas  $HSiO_3^{2-}$  estavam ativas, nem os íons  $SiO_3^{2-}$ , nem moléculas de ácido silícico, tiveram qualquer efeito sobre a flotação dos minerais não sulfetos.

Silicatos poliméricos consistem em tetraedros de sílica que são ligados por pontes de silício-oxigênio-silício (Dietzel, 2000). As espécies poliméricas predominam em soluções de silicato de sódio com maior concentração e de maior relação  $SiO_2/Na_2O$  (Bass e Turner,

1997). Em flotação, o grau de depressão obtido com o silicato de sódio não depende da relação entre o dióxido de silício e o óxido de sódio (Marinakis e Shergold, 1985). Esta relação foi verificada no presente trabalho, e os resultados mostraram-se coerentes com a citação acima.

As partículas de sílica coloidal ou na forma de precipitados adsorvem-se fracamente na superfície mineral quando o pH da suspensão é reduzido (Stumm e Morgan, 1981).

O modelo de troca de ligantes para explicar e prever a adsorção de espécies de silicato de sódio na superfície mineral tem sido indicado (Sigg e Stumm, 1981; Jordan *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2008). Em baixos valores de pH, espécies neutras de silicato começam a prevalecer em solução. Assim, os ânions de silicato ( $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ ) carregados negativamente e espécies neutras  $\text{Si}(\text{OH})_4$  ambos são espécies de adsorvato ativos (Yang *et al.*, 2008).

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. Mesmo moléculas simples podem produzir espectros extremamente complexos. A correlação pico a pico constitui-se em um método confiável, sendo pouco provável que dois compostos diferentes possuam o mesmo espectro no infravermelho (Silverstein *et al.*, 1994).

Neste trabalho estudou-se o mecanismo de ação do silicato de sódio como depressor na flotação dos minerais de calcita e quartzo, visando contribuir com o entendimento do que ocorre na suspensão. O desenvolvimento do estudo foi feito através de ensaios de microflotação em tubo de Hallimond, variando-se o pH da suspensão, a concentração e o módulo do silicato de sódio, utilizando-se amina e oleato de sódio como coletores. Foram realizadas medidas do potencial eletrocinético da calcita em diferentes condições.

Foram identificadas as condições mais favoráveis à ação do silicato de sódio como depressor. Usou-se espectroscopia de infravermelho para identificar as espécies presentes na superfície dos minerais após condicionamento com o silicato de sódio, em diversas concentrações, em pH 7 e 11 (pH onde o silicato de sódio funcionou e não funcionou como depressor, respectivamente).

## **2 OBJETIVO**

Esse trabalho teve como objetivo investigar o mecanismo de ação do silicato de sódio, como depressor de quartzo e calcita, buscando contribuir para o entendimento do processo e uso mais racional do reagente.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### Flotação

A flotação é o método mais eficiente de concentração mineral, sendo também o de maior sucesso e o mais usado na indústria mineral. Trata-se de uma técnica que explora as diferenças nas propriedades superficiais de partículas minerais.

A flotação ocorre em meio aquoso, onde partículas minerais estão dispersas formando uma polpa. As partículas a serem flotadas são tornadas hidrofóbicas através da adição de reagentes químicos apropriados. Na passagem do fluxo de ar, através da polpa, as partículas hidrofóbicas aderem-se às bolhas de ar e são conduzidas até a superfície.

A Figura 1 ilustra o esquema de flotação, no qual partículas hidrofílicas e hidrofóbicas estão imersas em água e submetidas a um fluxo de ar. As bolhas de ar unem-se às partículas hidrofóbicas iniciando o transporte até a superfície, enquanto que as partículas hidrofílicas permanecem no meio, envolvidas por moléculas de água.

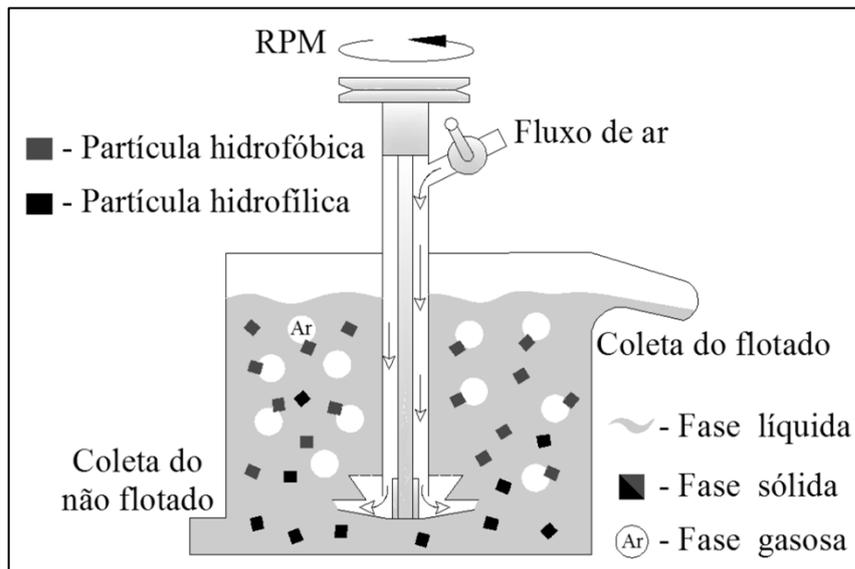


Figura 1. Ilustração do método de flotação mineral e suas três fases constituintes.

## Fundamentos da Flotação

Na técnica de flotação existem as três fases (sólida, líquida e gasosa) que participam fortemente do processo (a mistura mineral, a água e o ar). Durante a moagem, as ligações químicas são rompidas. Quando há ruptura de ligações fortes, superfícies polares são formadas. Por sua vez, a ruptura de ligações frágeis dá origem a superfícies apolares.

Sabe-se que, para ocorrer interações as moléculas devem ter cargas contrárias ou ser ambas apolares. As moléculas da água são polares, pois apresentam um dipolo permanente, enquanto que o ar é composto por moléculas apolares, principalmente, de oxigênio e nitrogênio.

A flotação é fundamentada no fato de que alguns minerais apresentam superfície polar e, portanto, têm afinidade pela água, enquanto outros, com superfície apolar, preferem a fase gasosa (Baltar, 2008). Alguns reagentes químicos, quando adsorvidos, possuem a capacidade de alterar a superfície mineral.

O método de flotação ocorre em três etapas: colisão, adesão e transporte. Segundo Baltar (2010), estas etapas são bem definidas e ocorrem em sequência. A probabilidade de flotação ( $P_f$ ) para uma determinada espécie mineral pode ser expressa através da seguinte equação:

$$P_f = P_c \cdot P_a \cdot P_t \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde  $P_f$ ,  $P_c$ ,  $P_a$  e  $P_t$  são, respectivamente, as probabilidades de flotação, colisão, adesão e transporte.

A probabilidade de colisão está associada à agitação hidrodinâmica, ao tamanho da partícula e o diâmetro da bolha (Yoon, 2000). A relação da probabilidade de colisão com o diâmetro de partícula ( $d_p$ ) e o diâmetro da bolha ( $d_b$ ) foi expressa por Yoon e Luttrell (1989) e é apresentada na seguinte equação:

$$P_c \propto (d_p / d_b)^2 \quad \text{Eq. (2)}$$

A probabilidade de adesão relaciona-se com a seletividade do processo, uma vez que não são todas as colisões entre partículas e bolhas de ar que resultam em flotação. Só as

partículas com superfícies hidrofobizadas conseguem aderir às bolhas de ar. Portanto, para que a adesão da partícula mineral na bolha de ar aconteça é indispensável que a interação (*bolha de ar – partícula*) atenda a pré-requisitos termodinâmicos e cinéticos.

O requisito termodinâmico refere-se à diminuição da energia livre do sistema, ou seja, a energia livre na nova interface (gás-sólido) que deve ser menor do que a soma das energias livres existentes nas interfaces (sólido-líquido e gás-líquido) anteriores. A substituição de uma unidade de área de interface resulta na variação da energia livre. Esta variação é calculada pela seguinte equação de Dupré:

$$\Delta G = \gamma_{GS} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde  $\Delta G$  é a variação de energia livre do sistema e  $\gamma_{GS}$ ,  $\gamma_{SL}$  e  $\gamma_{LG}$  são as tensões superficiais nas interfaces gás-sólido; sólido-líquido e líquido-gás, respectivamente.

Young considerando uma configuração de equilíbrio de uma bolha de ar na superfície de um mineral montou uma equação que combinada com a equação de Dupré permitiu o cálculo da energia livre. Esta equação é conhecida como a equação de Young-Dupré:

$$\Delta G = \gamma_{LG} \cdot (\cos \Theta - 1) \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde  $\Theta$  é o ângulo de contato formado pelo plano da interface líquido-gás com a superfície mineral. Sua medição é feita, sempre, no sentido do líquido. A Figura 2 apresenta o esquema do ângulo de contato formado por uma bolha de ar em uma superfície mineral.

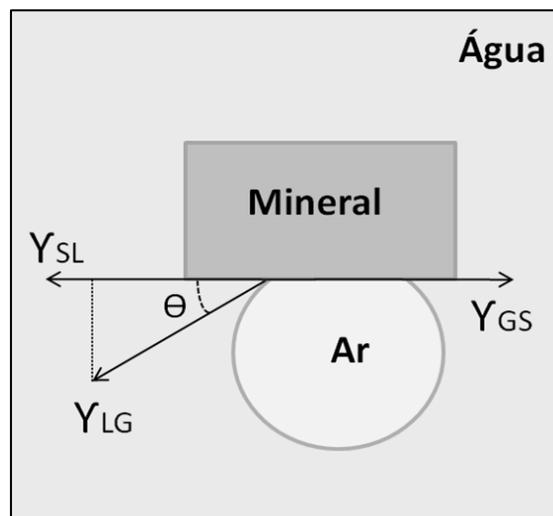


Figura 2. Ilustração do ângulo de contato formado em uma superfície mineral.

O ângulo de contato revela a característica hidrofílica ou hidrofóbica da superfície mineral, ou seja, indica o grau de afinidade da superfície mineral pelo ar ou pela água.

O pré-requisito cinético diz respeito ao tempo de contato, entre a partícula e a bolha, que deve ser maior do que o tempo de indução (Wang *et al.*, 2005).

Conforme Schulze (1989), a probabilidade de adesão é expressa pela seguinte equação:

$$P_a = \tau_c / \tau_i \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde  $P_a$  é a probabilidade de adesão,  $\tau_c$  e  $\tau_i$  são os tempos de contato e indução, respectivamente.

O tempo em que ocorre a colisão e o deslizamento da partícula sobre a superfície da bolha é denominado tempo de contato. O tempo necessário para que ocorra: (i) o afinamento do filme líquido entre a partícula e a bolha; (ii) a ruptura espontânea deste filme, durante o deslizamento da partícula na superfície da bolha é denominado tempo de indução (Baltar, 2008).

Uma vez formado o agregado (bolha-partícula) as forças de adesão devem ser suficientemente fortes para evitar a sua destruição. Conforme Baltar (2010) é necessário que não haja ruptura do agregado para que o transporte da partícula hidrofóbica seja completado e, desse modo, a probabilidade de transporte é expressa pela seguinte equação:

$$P_t = (1 - P_d) \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde  $P_t$  e  $P_d$  são as probabilidades de transporte e de destruição do agregado bolha-partícula, respectivamente.

Segundo Schwarz e Granoa (2005), o tamanho da bolha é um parâmetro fundamental para o transporte de partículas hidrofobizadas. Para que ocorra o transporte das partículas o empuxo do conjunto partícula-bolha deve ser maior do que o peso das partículas (Baltar, 2008). Portanto, o transporte é favorecido nos sistemas com bolhas grandes e partículas pequenas.

A Figura 3 Ilustra o esquema das três etapas fundamentais para que ocorra a flotação, ou seja, em casos de ocorrência de falha em uma das etapas (colisão, adesão, e transporte) a probabilidade de flotação estará totalmente comprometida.

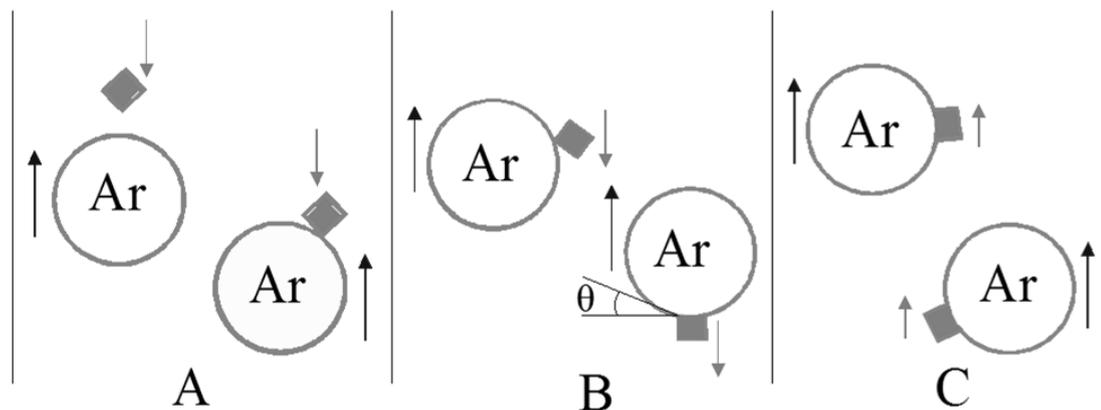


Figura 3. Ilustração das etapas de flotação. (a) colisão; (b) adesão – formação do ângulo de contato e (c) transporte.

### 3.1 Histórico e importância da flotação

A primeira utilização industrial da flotação ocorreu, em 1905, na Austrália, representando a inovação tecnológica mais impactante no beneficiamento de minérios (Baltar, 2008). A flotação foi patenteada em 1906, permitindo o aproveitamento de minerais de baixo teor, bem como de minérios complexos. A década entre 1960 foi o principal período de investimento em pesquisa, do qual decorreu um desenvolvimento contínuo da tecnologia envolvida. Como consequência, nos últimos trinta anos, as aplicações do processo de flotação se multiplicaram. No Brasil, a flotação desempenhou um papel fundamental para o crescimento da indústria mineral, principalmente para as indústrias de fosfato e de minério de ferro (Oliveira, 2007). Anualmente é estimado que cerca de 2 bilhões de toneladas de minérios sejam processados por flotação (Baltar, 2008).

A descoberta do processo de flotação possibilitou a produção necessária dos metais básicos (cobre, chumbo, zinco e níquel – a partir dos sulfetos), tornou possível a produção do fosfato necessário para o desenvolvimento da agricultura e a produção atual dos metais nobres. Também proporcionou o desenvolvimento da indústria mundial nos últimos cem anos (Oliveira, 2007).

Os métodos físicos de concentração fundamentam-se nas diferenças de propriedades físicas. Estas propriedades, por exemplo, densidade, susceptibilidade magnética, etc., não podem ser modificadas. Em relação ao tamanho de partículas, quanto menor o tamanho das partículas, maior é a dificuldade de separação por métodos físicos. Assim, os métodos físicos de separação apresentam limitações.

Por sua vez, a flotação possui natureza físico-química, a qual permite modificar a propriedade de uma determinada superfície de modo a ampliar as diferenças pré-existentes e, dessa forma, aumentar a precisão na separação das espécies.

O método de flotação apresenta melhor precisão na separação, maior eficiência na separação de finos, e ampla aplicabilidade (Baltar, 2008). Esta técnica pode ser usada em diversas situações, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Outras aplicações da flotação.

<b>Aplicações</b>	<b>Referências</b>
Concentração de bactérias para a produção de biocida natural;	Baltar <i>et al.</i> , (2000)
Tratamento de água para uso industrial e doméstico;	Morosini <i>et al.</i> , (2001); Rubio <i>et al.</i> , (2002)
Remoção de metais pesados ( $\text{Ag}^{+1}$ , $\text{Sn}^{+2}$ , $\text{As}^{+3}$ , $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+6}$ , etc.)	Rubio e Tessele (1997); Gusmão (2003)
Tratamento de solos: remoção de pesticidas, óleos e elementos radioativos;	Rubio <i>et al.</i> , (2002)
Remoção de tinta de impressão para reciclagem de papel;	Finch e Hardie (1999); Theander e Pugh (2004);
Reciclagem de plástico;	Shibata <i>et al.</i> , (1996); Fraunholz (2004)
Reciclagem de metais;	Wang <i>et al.</i> , (2007)
Separação de graxas, tensoativos (surfactantes, detergentes), remoção de odor e resíduos sólidos nas indústrias alimentícias;	Rubio <i>et al.</i> , (2002)
Separação de óleo em efluentes;	Al-Shamrani <i>et al.</i> , (2002); Xiao-bing <i>et al.</i> , (2007)
Separação de algas;	Cheng <i>et al.</i> , (2010)

### 3.2 Sistemas de reagentes

Em flotação, os reagentes são utilizados com a finalidade de aumentar as diferenças entre as características originais das superfícies das espécies minerais presentes. Essencialmente, a flotação deve ser seletiva. Portanto, quanto maior for a diferença entre a superfície dos minerais, melhores serão os resultados da flotação (Baltar, 2008). Na prática, são raros os casos de flotação sem a utilização dos reagentes (Jain, 1987).

A classificação dos reagentes em flotação é feita conforme a sua função específica no processo. Podem ser classificados como: coletor, depressor, ativador, espumante, dispersante e regulador de pH, entre outros.

### 3.2.1 Coletores

Em geral, os coletores são definidos como substâncias químicas orgânicas que apresentam uma estrutura molecular heteropolar composta por um grupo polar e outro apolar e que atuam seletivamente na superfície da partícula.

A maioria dos minerais possui superfície hidrofílica, ou seja, não apresenta afinidade pela fase gasosa. Entretanto, os coletores são responsáveis pela formação de uma fina camada superficial, a qual torna a partícula mineral repelente à água e aderente a bolha de ar, possibilitando a separação das diferentes espécies presentes.

É função dos coletores adsorverem-se na superfície da partícula tornando essa hidrofóbica. Isto ocorre devido à parte apolar ser sempre uma cadeia hidrocarbônica que, como não interage com os dipolos da molécula de água, possui propriedade de repelir a água. Por sua vez, a parte polar possui a propriedade de interagir com as moléculas da água, bem como, com a superfície mineral (Jain, 1987). Portanto, durante a flotação, a parte polar adsorve-se na superfície da partícula, enquanto que a parte apolar se orienta para o exterior do meio.

Os coletores devem apresentar as seguintes características (Baltar, 2008):

- i. Precisa ser não-tóxico;
- ii. Razoavelmente solúvel em água;
- iii. Possuir composição química estável e disponibilidade comercial;
- iv. Estrutura heteropolar;
- v. Grupo solidofílico que se liga fortemente e seletivamente à superfície mineral;
- vi. Cadeia hidrocarbônica longa o bastante para dar efeito hidrofóbico suficiente.

A Figura 4 mostra a característica de uma molécula que possui uma estrutura heteropolar.

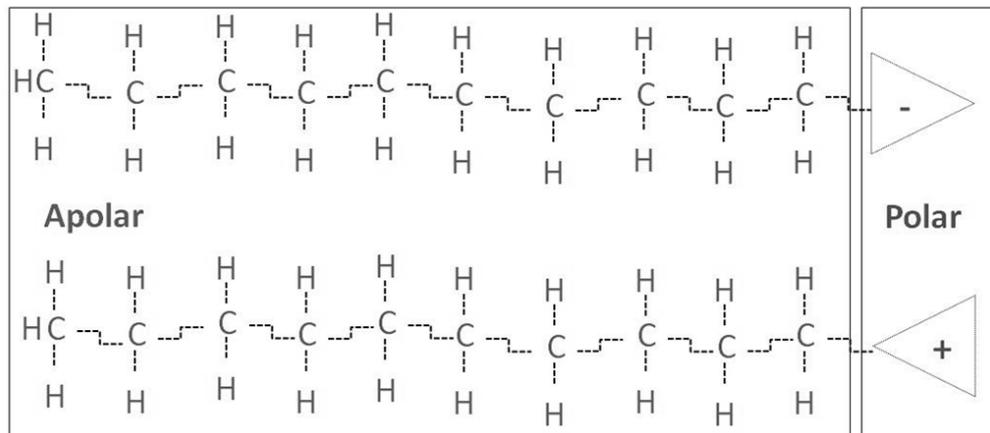


Figura 4. Representação de uma molécula com estrutura heteropolar.

De acordo com a carga elétrica resultante da ionização da molécula, os coletores podem ser aniônicos ou catiônicos.

### 3.2.1.1 Aminas (coletores catiônicos)

Os coletores catiônicos são compostos orgânicos que apresentam uma carga positiva quando em meio aquoso. Estes são representados por aminas e seus sais, as quais são derivadas do amônio ( $\text{NH}_3$ ) pela substituição de um ou mais de seus átomos de hidrogênio por um número correspondente de cadeias hidrocarbônicas.

Conforme o número de radicais hidrocarbônicos ligados ao átomo de nitrogênio, as aminas são classificadas em primárias, secundárias, terciárias ou sais quaternários (Tabela 2).

Tabela 2. Número de substituição e tipo amina originada (adaptada de Baltar, 2008).

Substituições	Composto originado
NH <sub>3</sub>	Amônio
R – NH <sub>2</sub>	Amina <i>primária</i>
R' – R – NH	Amina <i>secundária</i>
R'' – R' – R – N	Amina <i>terciária</i>
R''' – R'' – R' – R – N.Cl	<i>Sal quaternário</i> de amônio

As aminas primárias ionizam por protonação (Eq. 7) e têm sido as únicas utilizadas em instalações industriais de flotação mineral.



Diferente das aminas quaternárias, que ionizam completamente, as aminas primárias, secundárias e terciárias, por serem bases fracas, ionizam em função do pH (Baltar, 2008).

Estes coletores são utilizados, principalmente, para a flotação de silicatos incluindo o quartzo. Segundo Taggart (1945) antes da reação da amina com o quartzo parece haver na formação preliminar de um filme de ácido silícico sobre a superfície da partícula de acordo com as equações 8 e 9 a seguir.



Seguido pela reação com o hidróxido de amina.

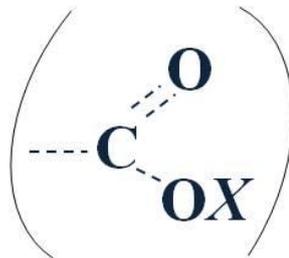


A ação desses coletores é pouco seletiva, a sua adsorção é de natureza física, portanto apresenta baixa energia de interação e suas moléculas adsorvem-se no plano externo de Helmholtz e na camada de Gouy (Baltar, 2008).

### 3.2.1.2 Ácidos carboxílicos e seus sais (*coletores aniônicos*)

Os coletores aniônicos são encontrados, na literatura, com uma ampla variedade de nomes químicos e comerciais. No entanto, podem ser agrupados em um pequeno número de classes conforme o grupo ativo da molécula, ou seja, o grupo responsável pela interação com a superfície da partícula mineral. O tamanho da cadeia hidrocarbônica determina a solubilidade e garante a propriedade hidrofóbica da molécula.

Os coletores carboxílicos compreendem os ácidos e seus sais que possuem como grupo ativo a carboxila mostrada abaixo.



Onde o *X* pode representar o hidrogênio, quando um ácido, ou o sódio (ou potássio) quando para um sal.

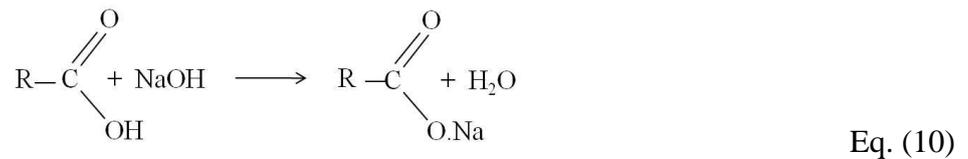
Os ácidos carboxílicos são originados a partir da reação de hidrólise em meio ácido, dos óleos e gorduras (ésteres) de origem vegetal ou animal. Os que apresentam cadeia hidrocarbônica extensa são denominados de ácidos graxos.

Os ácidos carboxílicos podem ser saturados ou insaturados, estes podem ter um, dois ou três graus de insaturação. Os ácidos graxos insaturados são mais utilizados como reagente coletor, dentre eles o mais importante é o ácido oleico com um grau de insaturação e 17 carbonos na cadeia hidrocarbônica, mostrado na Figura 5.

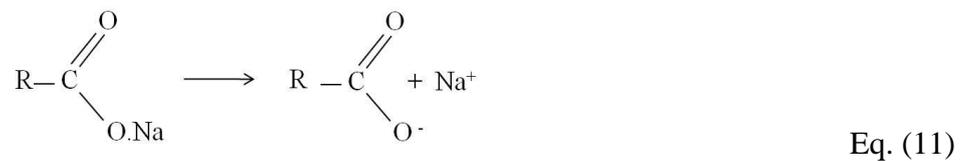
$  \begin{array}{cccccccccccccccc}  \text{H} & \text{H} \\    &   \\  \text{H} & -\text{C} & =\text{C} & -\text{C} \\    &   \\  \text{H} & \text{H}  \end{array}  $														$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  // \\  \text{C} \\  \backslash \\  \text{O} \cdots \cdots \text{Na}  \end{array}  $						
Molécula																				
Grupo apolar														Grupo polar						
Anion														Cátion						
Grupo hidrofóbico														Grupo hidrofílico						
Radical Hidrocarbônico														Grupo solidofílico						

Figura 5. Estrutura molecular do oleato de sódio (adaptado de Bulatovic, 2007).

Devido ao fato de que apresentada baixa solubilidade, estes coletores, comumente, são empregados na forma de sal obtido através de reação de saponificação, representadas nas equações 10 e 11, que ocorre quando um ácido carboxílico reage com uma base, usa-se, geralmente, o hidróxido de sódio ou potássio.



A solubilidade do sal implica na liberação do  $\text{Na}^+$  e, conseqüente, surgimento do íon carboxílico coletor:



A adsorção desses coletores é, geralmente, de natureza química por possuir alta energia de interação, ocorre no plano interno de Helmholtz e forma composto superficial com algum elemento da superfície mineral (Baltar, 2008).

### 3.2.2 Modificadores

Os reagentes modificadores empregados nos processos de flotação são de grande variedade química podendo ser inorgânicos ou orgânicos.

Estes reagentes são classificados, dependendo da sua função, como depressor, ativador, dispersante, floculante, regulador de pH, etc.

### 3.2.2.1 Dispersante

Os reagentes dispersantes podem provocar o aumento da repulsão elétrica (Laskowski, *et al.*, 2007) e devem ser utilizados quando partículas muito finas (em alguns casos, coloidais) estão presentes no sistema de flotação. Esses finos podem formar agregados ou provocarem o recobrimento da superfície das partículas maiores (*Slimes coating*). Estes dois acontecimentos provocam efeito negativo na flotação, dificultando a seletividade do processo.

Os dispersantes são usados para evitar que as partículas finas formem agregados e, assim, permaneçam individualizadas de modo a facilitar a sua posterior concentração (Baltar, 2010).

A ação do silicato de sódio como dispersante é associada, principalmente, com a dissociação do ácido poli-silícico, que se ioniza, parcialmente, em solução aquosa. Sua adsorção provoca um aumento da carga negativa do sólido e, conseqüentemente, a estabilização do sistema mineral. A dispersão ocorre devido ao aumento do valor negativo do potencial zeta e das camadas hidratadas na superfície mineral (Bulatovic, 2007).

### 3.2.2.2 Depressor

Os reagentes depressores são essenciais para aumentar a seletividade do processo, uma vez que sua: ação acentua a característica hidrofílica já existente ou evita a hidrofobização dos minerais de ganga, ou seja, impedem ou dificultam a adsorção do coletor na superfície mineral que não se deseja flotar.

Existem muitos tipos de reagentes depressores, cujas ações são complexas, variadas e, em muitos casos, não totalmente compreendidas. Os depressores são divididos em dois tipos:

- (I) Depressores inorgânicos: ácidos, bases e sais.
- (II) Depressores orgânicos de alto peso molecular: reagentes como taninos, amido, dextrina, carboximetilcelulose (CMC), lignina, goma arábica e poli (ácido acrílico).

### 3.2.2.3 Reguladores de pH

Os íons hidrogênio ( $H^+$ ) e hidroxila ( $OH^-$ ) estão presentes em toda solução aquosa, e suas concentrações em água pura são equivalentes. pH é o logaritmo comum de reciprocidade da concentração do íon  $H^+$  em solução aquosa. Em soluções ácidas  $[H^+] > [OH^-]$  e, portanto,  $>10^{-7}$ , por isso  $pH < 7$ . De forma análoga, em soluções alcalinas,  $pH > 7$ .

Para uma maior eficiência da flotação, faz-se necessário o uso de reagentes que controlem o pH da suspensão, os quais são ácidos ou as bases inorgânicos: As bases mais utilizadas são os hidróxidos (de cálcio, magnésio, sódio, potássio, etc.), enquanto para o abaixamento de pH usam-se, principalmente, os ácidos sulfúrico ou clorídrico.

O ácido clorídrico (HCl) é um ácido forte que se ioniza completamente em solução aquosa. É uma solução extremamente corrosiva, devendo ser manuseada apenas com as devidas precauções.

O hidróxido de sódio (NaOH) provoca bruscas variações de pH com pequenas dosagens, sendo considerado como o mais forte dentre os reguladores de pH para a faixa alcalina (Baltar, 2010).

## 3.3 O Silicato de sódio

O silicato de sódio é classificado como reagente modificador e desempenha diferentes funções no processo como: depressor, dispersante, regulador de pH, etc. É, provavelmente, um produto químico amplamente utilizados industrialmente devido às suas propriedades originais como: estabilidade química, viscosidade, capacidade de polimerização, modificador de cargas superficiais, etc., tem sido empregado nos mais diversos campos, dentre os quais na flotação de minérios como reagente modificador.

### 3.3.1. Produção e Usos Industriais

O silicato de sódio é constituído por dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). A variação da relação ponderal entre os óxidos constituintes, e o teor de sólidos da solução, gera produtos com especificações variadas e com características específicas para cada utilização nos diversos segmentos de mercado.

Por apresentar fácil manipulação, ser atóxico e não inflamável é um produto químico com ampla aplicação, além de destacar-se como substituto em formulações e processos que procuram alternativas ecologicamente corretas.

A sua produção baseia-se na fusão alcalina em alta temperatura a partir do carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e de areia siliciosa ( $\text{SiO}_2$ ). As proporções dos constituintes ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ) no produto final são dependentes da etapa de dosagem realizada inicialmente na preparação da mistura.

A Figura 6 mostra um fluxograma com as etapas de processo da obtenção do silicato de sódio.

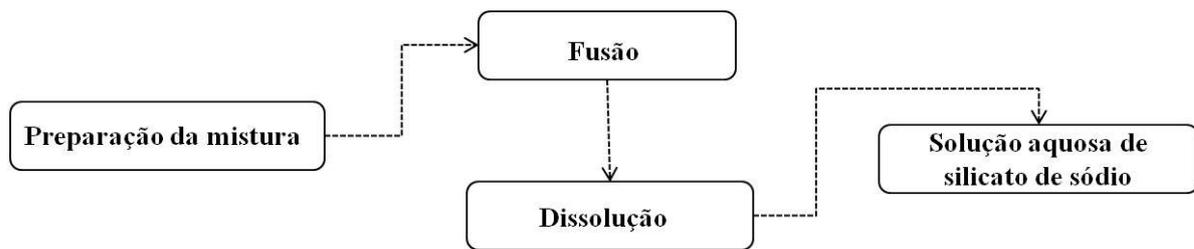


Figura 6. Etapas de processos para a produção do silicato de sódio.

O carbonato de sódio é misturado com a areia siliciosa por processo mecânico. Em seguida, esta mistura é submetida a altas temperaturas (1200 a 1400°C), por queima de óleo combustível, ocorrendo a fusão. Por fim, é realizada a dissolução do produto (sob a forma de um sólido vítreo) em autoclaves sob pressão de vapor e em contato com água, desse modo, se obtendo uma solução aquosa de silicato de sódio. A reação global que resume a obtenção do silicato de sódio é apresentada na equação 12.



O silicato de sódio é comercializado no estado sólido, na forma de pó branco, ou no estado líquido, na forma aquosa.

A Tabela 3 apresenta áreas onde o silicato de sódio pode ser aplicado e algumas de suas respectivas funções.

Tabela 3. Aplicações e funções do silicato de sódio.

<b>APLICAÇÃO</b>	<b>FUNÇÃO</b>
<b>Tratamento de água</b>	Proteger metais e tubulações da corrosão em sistema de água potável e de uso industrial, funcionando como “sequestrador” de ferro e manganês.
<b>Têxtil</b>	Estabilizar o peróxido de hidrogênio no processo de alvejamento do algodão e na lavagem e estonagem de jeans.
<b>Fundição</b>	Agente aglomerante no processo silicato/CO <sub>2</sub> .
<b>Cimentos e refratários</b>	Aditivos para acelerar a cura do cimento; Agente ligante na produção de refratários; Defloculante da argila para pisos, pastilhas e porcelanatos, etc.
<b>Detergentes</b>	Agente de tamponamento, removendo óleos e graxas, e auxiliando a antirre deposição da sujeira.
<b>Cerâmica</b>	Desestabiliza as suspensões, pela formação de aglomerados.
<b>Consolidação solos à</b>	Agregar partículas do solo para suportar cargas pesadas, torná-lo impermeável a água, na abertura de túneis, galerias, fundações, vedação de infiltração no subsolo e construção de estradas.

### 3.3.2. Características físicas e químicas

Os silicatos de sódio comerciais são soluções aquosas ou pós. Quando aquoso é identificado como um líquido claro e espesso. Por sua vez, quando na forma de pó possui cor branca.

A composição química pode ser expressa pela fórmula geral  $m\text{Na}_2\text{O}.n\text{SiO}_2$  podendo variar de acordo com a relação ( $n/m$ ) dos seus óxidos. Esta relação é referida como *módulo*. O percentual do dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), o percentual do óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), a relação entre estes e o peso específico são quatro fatores que permitem a identificação precisa de um silicato de sódio. O conhecimento de dois destes fatores possibilita a determinação dos outros dois fatores remanescentes. Entre os tipos de compostos que podem ser formados, estão: Ortossilicato de sódio ( $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ), metassilicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), dimetassilicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), polissilicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) $n$  entre outros. Todos são vítreos, incolores e dissolvem-se em água.

Segundo Bulatovic (2007) o processo de dissolução do silicato de sódio é muito complexo. Este se inicia com a dissolução do  $\text{Na}_2\text{O}$ , com apenas uma pequena quantidade de sílica sendo dissolvida. Posteriormente, o resíduo de sílica gel é dissolvido com apenas uma pequena quantidade do remanescente alcalino. Portanto a dissolução do silicato é, na verdade, composta por hidratação do silicato de sódio formando  $\text{NaOH}$ , seguida de dissolução e dissociação. Por fim, o silicato residual é peptizado na solução fortemente alcalina.

O ortossilicato de sódio hidrolisa em solução aquosa de acordo com a seguinte equação:



O dissilicato de sódio, quando comparado com o monossilicato, possui uma menor solubilidade em água e, portanto, hidrolisa menos. A dissociação hidrolítica é bastante forte com o metassilicato de sódio, e está representada a seguir.



A concentração dos íons  $\text{OH}^-$  aumenta consideravelmente com a diluição do silicato de sódio. Dessa forma, a preparação do silicato de sódio, para uso na flotação, deve ser padronizada.

O mecanismo de ação depressora de silicatos não é bem compreendido, mas acredita-se que, em muitos casos, as micelas de ácido de sílica hidratada são responsáveis pela depressão (Bulatovic, 2007).

A maior parte da sílica na solução aquosa de mono e dissilicato existem na forma coloidal. No entanto, as soluções de tri e tetrassilicatos contêm complexos de mono e dissilicato com um excesso de  $\text{SiO}_2$  ou sílica hidratada.

Conforme Marinakis e Shergold (1985), a sílica amorfa apresentou solubilidade constante entre o pH 4 e 9, nesse intervalo, a espécie de sílica predominante foi o ácido monossilicato ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ). Por sua vez, em valores de pH acima de 9, a solubilidade aumentou devido à formação de monossilicato, dissilicato e outros íons silicato polinucleares. Íons positivos de cálcio [ $\text{Ca}^{2+}$  *superfície*] e monossilicatos [ $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  *solução*] foram as espécies sugeridas na adsorção.

Quando a espécie  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  predomina no meio, obtém-se elevadas densidades de adsorção de sílica. A concentração desta espécie diminui à medida que o pH do meio é elevado, ocorrendo a formação de espécie de silicato bivalente e a diminuição da adsorção (Marinakis e Shergold, 1985).

### 3.3.3. Espécies formadas em solução

O silicato de sódio em solução se apresenta sob diversas formas, como espécies de sílica polimérica, monomérica e coloidal. Muitos trabalhos experimentais, nas últimas décadas, utilizaram a espectroscopia para identificar espécies iônicas de silicato de sódio em solução. Os estudos mostram que a distribuição das várias espécies depende da razão entre os óxidos ( $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ ), do pH e da concentração de  $\text{SiO}_2$  na solução, entre outros fatores.

### 3.3.3.1 Espécie coloidal

A formação de sílica nanocoloidal está fortemente limitada a soluções com pH elevado, embora haja a possibilidade de formação quando o pH é reduzido, devido a supersaturação da solução (Yang *et al.*, 2008). As partículas de sílica coloidal ou na forma de precipitados adsorvem-se fracamente na superfície mineral quando o pH da suspensão é reduzido (Stumm e Morgan, 1981). A sílica coloidal foi responsável por deprimir calcita (Fuerstenau *et al.*, 1968 *apud* Gong *et al.*, 1993).

### 3.3.3.2 Espécie monomérica

Soluções de silicato com módulos 1 e 2 contêm espécies monoméricas, bem como poliméricas (Iler, 1979).

As soluções aquosas ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) de silicato de sódio com concentrações de 0,2 e 3 mol.L<sup>-1</sup> apresentam principalmente monômeros ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ ) com a dissociação variando entre 30 e 80% (Halasz *et al.*, 2007).

Ao reduzir o pH das soluções de silicato de sódio, foram percebidas bandas localizadas em frequências próximo a 890 e 1020 cm<sup>-1</sup>, as quais foram atribuídas a vibrações de estiramento da espécie monomérica  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  que apresenta tendência à protonação ocorrendo um possível aumento na quantidade de funções OH (Yang *et al.*, 2008).

### 3.3.3.3 Espécie polimérica

Polímeros consistem em tetraedros de sílica que são ligados por pontes de silício-oxigênio-silício (Dietzel, 2000). As espécies poliméricas predominam em soluções de silicato de sódio com maior concentração e de maior relação  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  (Bass e Turner, 1997).

Além disso, à medida que o pH da solução é diminuído, há um aumento na polimerização de espécies de silicato e o aparecimento de banda em frequência próximo de 1120 cm<sup>-1</sup> é percebido (Gong *et al.*, 1993).

Para determinadas bandas nos espectro de infravermelho de soluções de silicato de sódio foram feitas algumas atribuições, as quais estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Atribuições de bandas de infravermelho em soluções aquosas de silicato de sódio (adaptado de Halasz *et al.*, 2010).

<b>Frequência (cm<sup>-1</sup>) - IR</b>	<b>Atribuições</b>	<b>Referências</b>
1050-1200	Vibrações de estiramento Si-O-Si	Yang <i>et al.</i> , (2008)
1020	$\nu_{as}$ (X)O-Si-O(X) [sendo X = H ou carga negativa em H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	Halasz <i>et al.</i> , (2010)
1020	Vibrações de estiramento de espécies SiO(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Yang <i>et al.</i> , (2008)
1006	$\nu_{as}$ (X)O-Si-O(X) [sendo X = Na, H ou carga negativa em NaH <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ]	Halasz <i>et al.</i> , (2010)
985	$\nu_{as}$ (X)O-Si-O(X) [sendo X = Na ou H em Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ]	Halasz <i>et al.</i> , (2007)
945	Vibrações de estiramento do Si-OH em monômeros Si(OH) <sub>4</sub>	Yang <i>et al.</i> , (2008)
934	$\nu_s$ (Na)O-Si-O(Na)	Halasz <i>et al.</i> , (2007)
890	Vibrações de estiramento de espécies SiO(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Yang <i>et al.</i> , (2008)
887	$\delta_{as}$ O-Si-O <sup>-</sup>	Halasz <i>et al.</i> , (2007)
830	$\nu_s$ (Na)O-Si-O(Na)	Halasz <i>et al.</i> , (2010)
770	$\delta_{as}$ (H)O-Si-O(H)	Halasz <i>et al.</i> , (2010)
627	$\delta_{as}$ (H)O-Si-O(Na)	Halasz <i>et al.</i> , (2007)
595	$\delta_{as}$ (Na)O-Si-O(Na)	Halasz <i>et al.</i> , (2010)
461	$\delta_s$ (H)O-Si-O(Na)	Halasz <i>et al.</i> , (2010)
420-450	$\delta_s$ (X)O-Si-O(X) [sendo X = Na, H ou carga negativa]	Halasz <i>et al.</i> , (2007)

O grupo hidroxila (OH) é caracterizado por frequências de estiramentos vibracionais localizadas entre 3000–3760  $\text{cm}^{-1}$ . As frequências que caracterizam o mineral de calcita são localizadas em 706  $\text{cm}^{-1}$ ; 879  $\text{cm}^{-1}$ ; e entre 1429 – 1492  $\text{cm}^{-1}$ . Por sua vez, o mineral de quartzo é caracterizado, em geral, em quatro regiões fundamentais seguintes: 300-400  $\text{cm}^{-1}$ ; 450-600  $\text{cm}^{-1}$ ; 750-830  $\text{cm}^{-1}$  e 800-1000  $\text{cm}^{-1}$  (Nakamoto, 2009).

Atribuições de acordo com frequências características são sugeridas, na Tabela 5, para determinados tipos de moléculas.

Tabela 5. Atribuições de frequências vibracionais na região do infravermelho para ligações selecionadas.

<b>Frequência (<math>\text{cm}^{-1}</math>) - IR</b>	<b>Atribuições</b>	<b>Referências</b>
1337 – 1400	$\delta_s$ O-C-O	Silverstein <i>et al.</i> , (1994) e Nakamoto (2009)
700	O-Si	Silverstein <i>et al.</i> , (1994)
3182	[OH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Nakamoto (2009)
1000 – 1100	$\delta$ Si-O-Si	Silverstein <i>et al.</i> , (1994)
732–880	$\delta$ C-Ca-C	Nakamoto (2009)

Características semelhantes, às citadas acima, foram observadas nos espectros de infravermelho realizados neste trabalho.

### 3.3.4. Espécies observadas em superfícies minerais

Íon ou molécula que se liga a um átomo metálico central para formar um complexo de coordenação é denominado de ligante. Esta ligação, geralmente, envolve a doação de um ou mais pares de elétrons do ligante para o metal. A natureza dessa ligação metal-ligante pode variar de covalente a iônica.

O modelo de troca de ligantes para explicar e prever a adsorção de espécies de silicato de sódio na superfície mineral tem sido indicado (Sigg e Stumm, 1981; Jordan *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2008).

As espécies de silicato absorvidas em superfícies de óxidos de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goetita e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) formaram dois tipos de complexos monodentado  $\equiv\text{FeH}_3\text{SiO}_4$  e  $\equiv\text{FeH}_2\text{SiO}_4^-$  (Jordan *et al.*, 2007). A adsorção da espécie  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  na superfície da goetita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) foi observada por Sigg e Stumm (1981).

Por sua vez, espécies poliméricas de silicato adsorveram na superfície da hematita (Gong *et al.*, 1993). Além disso, grupos neutros de hidroxila predominam na superfície da magnetita, bem como espécies neutras de silicato prevalecem na solução quando em pH baixo (Yang *et al.*, 2008).

Stumm (1992) observou que as propriedades de adsorção dependentes do pH são coerentes com a troca de ligante protonado bem como desprotonado, tendo características de base de Lewis as interações entre hidroxilas da superfície com grupos  $\text{SiO-H}$ .

Os monômeros  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ ,  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ , e  $\text{Si}(\text{OH})_4$  foram predominantes conforme o pH foi alterado. Em baixos valores de pH, espécies neutras de silicato começam a prevalecer em solução. Assim, os ânions de silicato ( $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ ) carregados negativamente e espécies neutras  $\text{Si}(\text{OH})_4$  são espécies de adsorvato ativos (Yang *et al.*, 2008).

### 3.3.5. Aplicações na flotação

O silicato de sódio desempenha diferentes funções em flotação. Quando adsorvido em superfície mineral, ele pode impedir que um coletor adsorva-se na superfície, assim como pode provocar uma repulsão entre as partículas evitando que as mesmas formem agregados.

O grau de depressão obtido com o silicato de sódio não depende da relação entre o dióxido de silício e o óxido de sódio (Marinakos e Shergold, 1985).

Quando aplicado na separação de monazita ( $\text{Ce,La,Nd,Th}(\text{PO}_4)$ ), zircão ( $\text{ZrSiO}_4$ ) e rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), o silicato de sódio apresentou forte efeito depressor em zircão e rutilo (Pavez e Peres, 1993).

Na separação entre apatita e calcita, o silicato de sódio com concentração de  $1,3 \times 10^{-3}$  mol/L<sup>-1</sup>, em pH 8 e 9, atuou como depressor da calcita. Contudo este efeito não foi observado

em concentrações menores (Rao *et al.*, 1989). Além disso, as espécies poliméricas de silicato adsorveram-se seletivamente na calcita em pH elevado e em baixas concentrações (Gong *et al.*, 1992; Gong *et al.*, 1993).

Por sua vez, na flotação reversa entre apatita e magnetita, Su *et al* (1998) observaram que a seletividade diminuiu à medida que a dosagem do silicato de sódio aumentou de  $300\text{g t}^{-1}$  ( $2,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) para  $500\text{g t}^{-1}$  ( $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ). Os autores consideram que, em baixa concentração, o efeito dispersivo, é mais importante do que o efeito depressor.

A sílica coloidal foi responsável por deprimir a calcita, enquanto que os ânions de silicato deprimiram a fluorita, confirmando, assim, diferentes espécies ativas para cada mineral (Fuerstenau *et al.*, *apud* Gong *et al.*, 1993).

A adsorção da sílica nos minerais de fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e barita ( $\text{BaSO}_4$ ) é de origem química, ocorrendo interações entre as espécies  $\text{Si(OH)}_4$ ;  $\text{Si(OH)}_3^-$  presentes em solução e os sítios catiônicos da superfície. A quantidade de sílica adsorvida nos três minerais (em ordem decrescente *fluorita* > *calcita* > *barita*) foi independente da proporção do silicato de sódio usado e da idade da solução. As ligações de hidrogênio formadas, pelos grupos silanol ( $\text{SiH}_3\text{OH}$ ), foram sugeridas como uma possível razão para a adsorção ocorrida na superfície da fluorita (Marinakakis e Shergold, 1985).

Na flotação de minerais não-sulfetos, enquanto que a espécie iônica  $\text{HSiO}_3^{2-}$  foi ativa nem os íons  $\text{SiO}_3^{2-}$  nem as moléculas de ácido silícico apresentaram qualquer efeito sobre a flotação (Eigeles *apud* Gong *et al.*, 1993). Em flotação catiônica, a concentração de  $1500\text{g/t}$  do silicato de sódio foi indicada como ótima na depressão do quartzo. Além disso, na flotação com ácido oleico ( $500\text{g/t}$ ) em pH 9, quando adicionou-se o silicato de sódio ( $2000\text{g/t}$ ) ocorreu redução na recuperação da smithsonita de 90 para 87%, da calcita de 87 para 10% e na do quartzo de 26 para 15% (Irannajad *et al.*, 2009).

A recuperação dos minerais de celestita ( $\text{SrSO}_4$ ) e calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) diminuiu com o aumento da concentração do silicato de sódio e, de acordo com os resultados obtidos, o efeito depressor foi mais intenso na calcita (Castro e Hoces, 1993). Além disso, os autores indicam que a ação depressora é dependente da concentração de sílica ácida ( $\text{H}_n\text{SiO}_n$ ) presente em solução e que existe uma interação competitiva entre o agente depressor e o agente coletor.

Como se pode observar, vários mecanismos de adsorção para o silicato de sódio foram propostos, no entanto, as informações sobre o mecanismo de interação com a superfície mineral ainda são insuficientes (Gong *et al.*, 1993).

### 3.4 Absorção de radiação infravermelha

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. Mesmo moléculas simples podem produzir espectros extremamente complexos. A correlação pico a pico constitui-se em um método de identificação confiável, sendo pouco provável que dois compostos diferentes possuam o mesmo espectro no infravermelho (Silverstein *et al.*, 1994).

A técnica consiste na medida da variação da energia causada pela transição de moléculas de um estado vibracional ou rotacional para outro, sendo utilizada na identificação de um composto ou investigação da composição de uma amostra.

Cada espécie molecular apresenta um espectro único de absorção no infravermelho. Portanto, a equivalência entre um espectro de um composto de estrutura conhecida, com o espectro da amostra em análise, identifica de forma garantida a amostra em estudo.

Segundo Skoog (2001), o espectro infravermelho é convenientemente dividido em radiação no infravermelho *próximo, médio e distante*. A Tabela 6 mostra os limites aproximados de cada uma dessa radiação.

Tabela 6. Regiões espectrais do infravermelho (adaptada de Skoog *et al.*, 2001).

Região	Faixa de comprimento ondas ( $\lambda$ ), $\mu\text{m}$	Região de número de onda ( $\tilde{\nu}$ ), $\text{cm}^{-1}$	Região de frequência ( $\nu$ ), Hz
Próximo	0,78 a 2,5	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio	2,5 a 50	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante	50 a 1.000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

A partir de 1980, ocorreu uma mudança significativa na maioria dos instrumentos de espectrometria de infravermelho para a região do infravermelho médio, pois estes passaram a oferecer a transformada de Fourier.

Ao absorver a radiação infravermelha, as moléculas sofrem uma variação no momento dipolo, ou seja, um campo elétrico alternado da radiação interage com a molécula causando

variações na amplitude de uma de suas vibrações denominadas de *estiramento* e *deformações angulares*.

A vibração de estiramento é caracterizada por variações contínuas da distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos e está esquematizada na Figura 7.

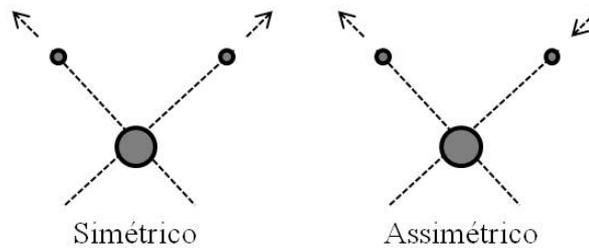


Figura 7. Vibrações de estiramento (adaptada de Skoog *et al.*, 2001).

Já as vibrações de deformação angular são caracterizadas pela variação do ângulo entre duas ligações e são de quatro tipos, os quais estão ilustrados na Figura 8.

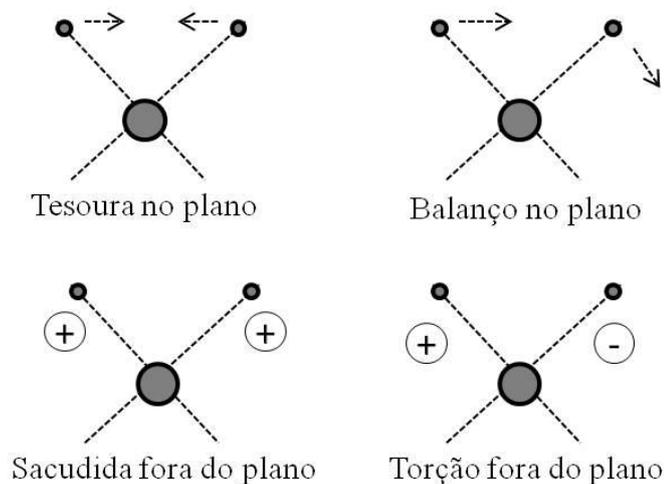


Figura 8. Vibrações de deformação angular. Nota: (+) indica movimento para fora da página, no sentido do leitor; (-) indica movimento para longe do leitor, no sentido para dentro da página (adaptada de Skoog *et al.*, 2001).

Dessa forma, a técnica de espectrometria infravermelha passou a ser aplicada na determinação qualitativa e quantitativa de espécies moleculares de todos os tipos.

A Tabela 7 apresenta as principais aplicações da espectrometria de infravermelho.

Tabela 7. Principais Aplicações da técnica de infravermelho (adaptada de Skoog *et al.*, 2001).

Regiões espectrais	Tipo de medida	Tipo de análise	Tipo de amostra
<b>Próximo</b>	Refletância difusa	Quantitativa	Materiais comerciais sólidos ou líquidos
	Absorção	Quantitativa	Misturas gasosas
<b>Médio</b>	Absorção	Quantitativa	Compostos puros sólidos, líquidos ou gasos
		Quantitativa/ Cromatografia	Misturas complexas gasosas, líquidas ou sólidas
<b>Distante</b>	Refletância	Quantitativa	Compostos puros sólidos ou líquidos  Amostras atmosféricas  Espécies puras inorgânicas ou organometálicas
	Emissão	Quantitativa	
	Absorção	Quantitativa	

A absorção da radiação em infravermelho é aplicada a espécies para as quais existem diferenças entre os estados vibracionais e rotacionais. Com exceção de poucas moléculas (homo-nucleares) como O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e Cl<sub>2</sub>, todas as espécies moleculares absorvem a radiação infravermelha. Desse modo, a espectrometria de infravermelho constitui uma poderosa ferramenta para identificação de compostos inorgânicos e orgânicos.

## 4 EXPERIMENTAL

As atividades experimentais podem ser divididas em duas etapas. A primeira foi desenvolvida no Laboratório de Processamento Mineral e Resíduos - (LPMR) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte – (IFRN), onde foram realizadas a separação por tamanho, as análises química e mineralógica, os testes de microflotação e a preparação das amostras minerais para serem analisadas por espectroscopia de infravermelho.

A segunda etapa foi desenvolvida no Laboratório de Membranas e Colóides da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – (UFRN), onde foram realizadas as análises de espectroscopia de infravermelho, e no Laboratório de Química de Interfaces do Grupo de Tecnologia Mineral da Universidade Federal de Pernambuco – (UFPE) onde foram feitas as análises para a determinação do potencial eletrocinético (zeta) das partículas.

### 4.1 Material

Foram utilizadas amostras de calcita e de quartzo, de alta pureza, fornecidas pela ARMIL – Mineração Ltda (Parelhas-RN), com granulometria inferior a 147  $\mu\text{m}$ . As amostras foram provenientes das etapas de cominuição mostradas no fluxograma mostrado na Figura 9.

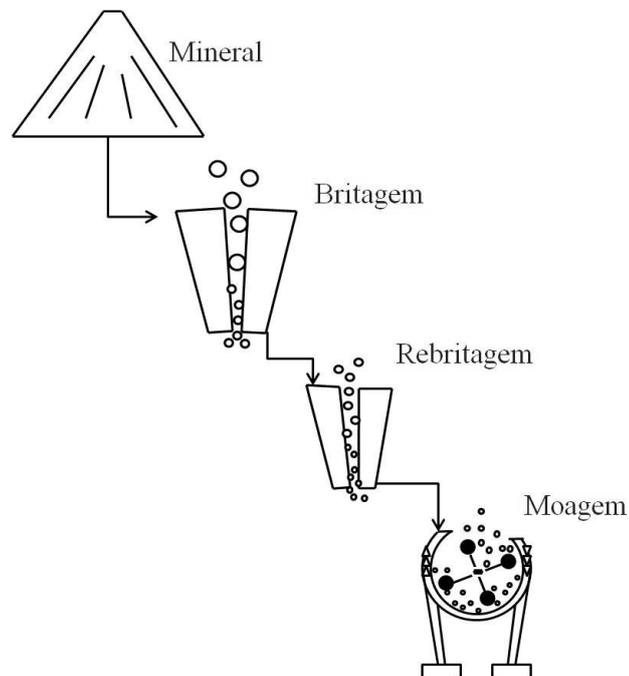


Figura 9. Fluxograma com as etapas de cominuição de onde as amostras procederam.

## 4.2 Reagentes

Nos testes de microflotação foram utilizados como reagentes coletores a amina primária comercialmente conhecida por *Lilafлот 742* (produzida e fornecida pela *Akzonobel*) e o oleato de sódio (preparado segundo procedimento descrito no ANEXO 1) a partir do hidróxido de sódio (P.A. – Marca Vetec – NaOH – PM = 40,00) e do ácido oléico ácido oléico (P.A. – Marca Synth – C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> – PM = 282,47).

Como reagentes depressores foram utilizados silicatos de sódio neutro-R3342 (módulo 3,31); alcalino-R2254 (módulo 2,24) ambos produzidos e fornecidos pela Diatom Mineração Ltda., e o silicato de sódio puro (módulo 1) produzido pela ISOFAR.

Como agentes reguladores de pH foram utilizados o ácido clorídrico (P.A. - ACS-37% – Marca Fmaia – HCl – PM = 36,46) e o hidróxido de sódio (P.A. – Marca Vetec – NaOH – PM = 40,00) na forma de soluções com concentrações de 50 % e 10 % em peso, respectivamente.

## 4.3 Equipamentos e métodos

### 4.3.1 Classificador (peneiramento a úmido)

O método de separação por tamanho adotado no presente trabalho foi o peneiramento a úmido. Onde foi utilizado um conjunto de peneiras, da serie de Tyler, composto pelas peneiras: 80; 100; 200 e 250 # (*mesh*). No peneiramento a úmido, a água é adicionada com a finalidade de facilitar a passagem dos finos através da tela das peneiras.

O peneiramento fornece uma separação segundo o tamanho geométrico das partículas, sendo este método (a úmido) aplicado para populações de partículas com granulometria muito fina. Este procedimento foi adotado devido à necessidade de obter partículas com tamanhos homogêneos compreendidas entre 147 e 74 µm para a realização dos testes de microflotação.

#### **4.3.2 Analisador de tamanho de partículas (difração a laser)**

A distribuição de tamanho de partículas finas foi determinada com um analisador de tamanho da marca Cilas, modelo 1180. O princípio deste equipamento está baseado na difração da luz *laser*. O seu ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Esta análise é realizada em poucos segundos e fornece a distribuição dos tamanhos por número, área, volume e diâmetro médio. Neste trabalho, a distribuição de tamanho de partícula é apresentada em termos de volume.

#### **4.3.3 Espectrofotômetro (análise química por fluorescência de raios-X)**

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, por meio da energia dispersiva, o elevado grau de pureza das amostras de calcita e quartzo.

Para isto, as amostras foram secas em estufa por 24 horas a 100°C, homogeneizadas e quarteadas formando alíquotas para serem analisada pelo método de energia dispersiva.

#### **4.3.4 Difratorômetro de raios-X (determinação mineralógica)**

Após a secagem e homogeneização, amostras de quartzo e calcita foram submetidas a análises de difração de Raios-X, em um difratômetro da marca: SHIMADZU, modelo: XRD-7000, do Laboratório de Processamento Mineral e Resíduo (LPMR – IFRN).

#### **4.3.5 Tubo de Hallimond modificado (microflotação)**

Os testes de microflotação foram realizados, no LPMR-IFRN, em tubo de Hallimond modificado que contém uma placa porosa, na sua base, 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 evitar 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. O aparato utilizado para a realização dos testes microflotação é mostrado na Figura 10.

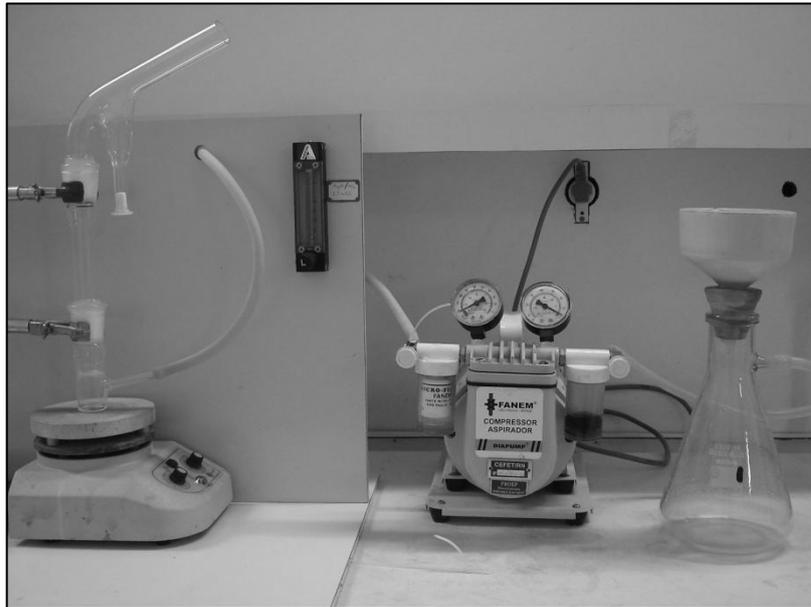


Figura 10. Aparato, composto por Tubo de Hallimond; agitador magnético; rotâmetro; compressor e kitazato com filtro cerâmico, empregado nos testes de microflotação.

Os seguintes parâmetros operacionais foram mantidos constantes:

- a) Volume total da suspensão, mantido em 160 ml.
- b) A vazão do fluxo de ar, mantido em 2,5 ml/s.
- c) Faixa granulométrica da amostra compreendida entre 147 e 74 $\mu$ m.
- d) Massa inicial, para os testes de microflotação, de aproximadamente 1g.
- e) Agitação magnética, mantida em intensidade suficiente para manter as partículas em suspensão.
- f) Tempos de condicionamento, mantidos em 1 minuto para os reagentes coletores e 2 minutos para o reagente depressor.
- g) Tempo de flotação, mantido em 1 minuto.

As pesagens das massas (inicial e final) dos minerais, bem como os papeis filtro e dos reagentes necessários para os experimentos foram todas realizadas em uma balança de precisão (0,001g) da marca *Marte AL-500*. As medições e aferições de pH realizadas no presente trabalho foram todas obtidas em um pHmetro da marca *Digimed DM-22*, ambos os equipamentos, disponíveis no Laboratório de Processamento Mineral e Resíduos do IFRN.

Os passos realizados nas etapas de separação por tamanho e microflotação deste trabalho são apresentados no fluxograma da Figura 11.

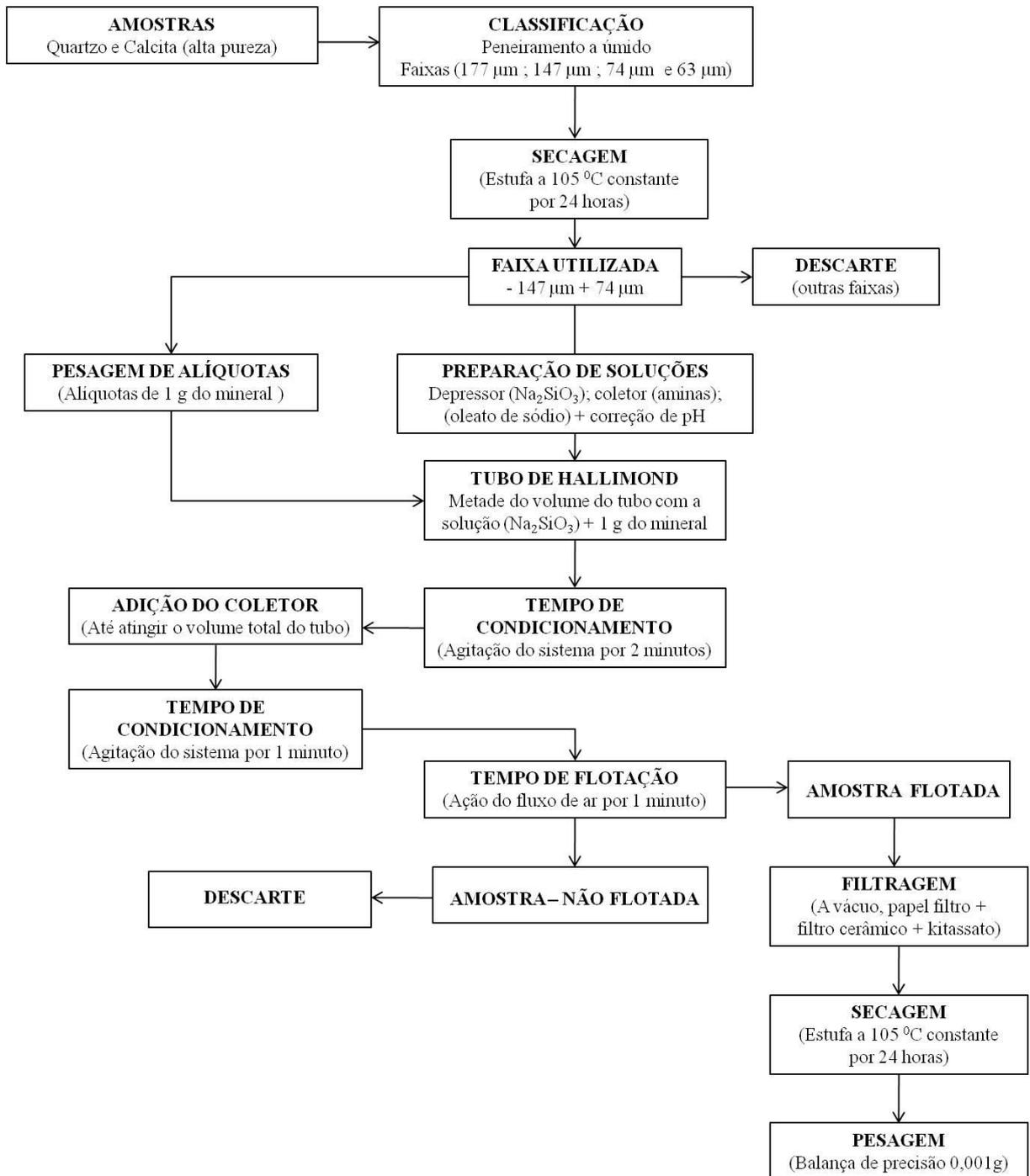


Figura 11. Fluxograma dos passos realizados nas etapas de separação por tamanho e microflotação.

As recuperações mássicas ou flotabilidades foram determinadas através da seguinte equação 15.

$$\text{Flotabilidade (\%)} = [mf / (mf + ma)] \cdot 100 \quad \text{Eq. (15)}$$

Onde: *mf* é a massa flotada da amostra mineral (quartzo/calcita) e *ma* é a massa não flotada.

#### 4.3.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

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), utilizando a técnica de transmissão em pastilhas de KBr, na região de comprimento de onda compreendido entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolução com a finalidade de determinar espécies de silicato de sódio possivelmente adsorvidas na superfície dos minerais estudados.

As análises de infravermelho foram realizadas nos seguintes sistemas:

- a. Calcita natural;
- b. Quartzo natural;
- c. Calcita após condicionamento com silicato de sódio nas concentrações de  $0,2\text{ molL}^{-1}$ ;  $0,4\text{ molL}^{-1}$ ;  $0,6\text{ molL}^{-1}$ , em pH 7 e 11;
- d. Quartzo após condicionamento com silicato de sódio nas concentrações de  $0,25\text{ molL}^{-1}$ ;  $0,5\text{ molL}^{-1}$ ;  $1\text{ molL}^{-1}$ , em pH 7 e 11.

As amostras condicionadas foram filtradas (a vácuo, papel filtro + filtro cerâmico + kitassato) e secas em temperatura ambiente.

O KBr foi deixado em uma estufa por uma hora (pra eliminar umidade), em seguida, colocado em um dessecador para esfriar. Depois de esfriado, misturaram-se aproximadamente 1% da amostra + 99% de KBr (macerando em almofariz). A mistura foi levada para uma prensa onde confeccionaram as pastilhas. Por fim, as pastilhas foram levadas para o espectrômetro Termo Nicolet e realizadas as análises.

#### 4.3.7 Instrumento de potencial eletrocinético (determinação do potencial zeta)

As análises de potencial zeta foram realizadas utilizando um sistema ESA 980 da MATEC INSTRUMENTS do Laboratório de Química de Interfaces (LAQUINT) do Grupo de Tecnologia Mineral (GTM) da Universidade Federal de Pernambuco, para determinar a

carga elétrica superficial da partícula de calcita em diferentes situações. O sistema calcula o potencial zeta a partir do potencial eletroacústico.

As medidas de potencial zeta x pH foram realizadas em suspensões de calcita nos seguintes sistemas:

- i. Calcita + água destilada;
- ii. Calcita após condicionamento com silicato de sódio (3000g/t);
- iii. Calcita após condicionamento com amina (150g/t);
- iv. Calcita após condicionamento com silicato de sódio (3000g/t) + amina (150g/t);
- v. Calcita após condicionamento com oleato de sódio (150g/t);
- vi. Calcita após condicionamento com silicato de sódio (3000g/t) + oleato de sódio (150g/t).

As suspensões foram preparadas minutos antes das medidas. Os condicionamentos aconteceram primeiro com o silicato de sódio, depois com o coletor.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Distribuição Granulométrica

As amostras depois de classificada, por peneiramento via úmido, apresentaram uma distribuição granulométrica fechada, ou seja, a distribuição de tamanho passou a ser homogênea.

A distribuição granulométrica da calcita usada nos testes de flotação é mostrada na Figura 12. Observa-se que apresentou 90% (em peso) das partículas menor do que 143,48  $\mu\text{m}$ , 50 % abaixo de 94,42  $\mu\text{m}$  e 10 % abaixo de 41,73  $\mu\text{m}$ .

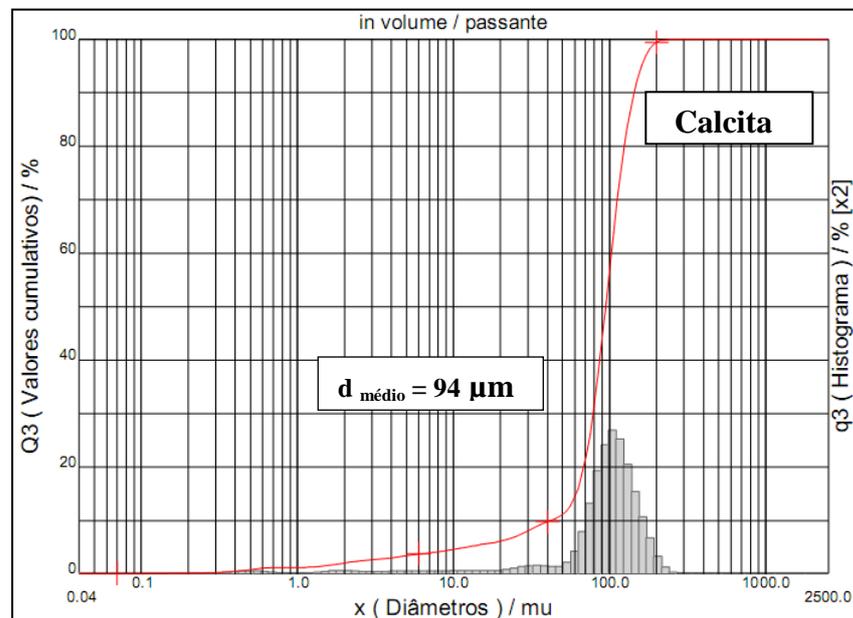


Figura 12. Distribuição de tamanho de partículas da calcita usada nos testes de flotação.

A distribuição granulométrica do quartzo usado nos testes de flotação está apresentada na Figura 13. A amostra tem 90% (em peso) das partículas menor que 161,02  $\mu\text{m}$ , 50% abaixo de 102,78  $\mu\text{m}$  e 10% abaixo de 55,24  $\mu\text{m}$ .

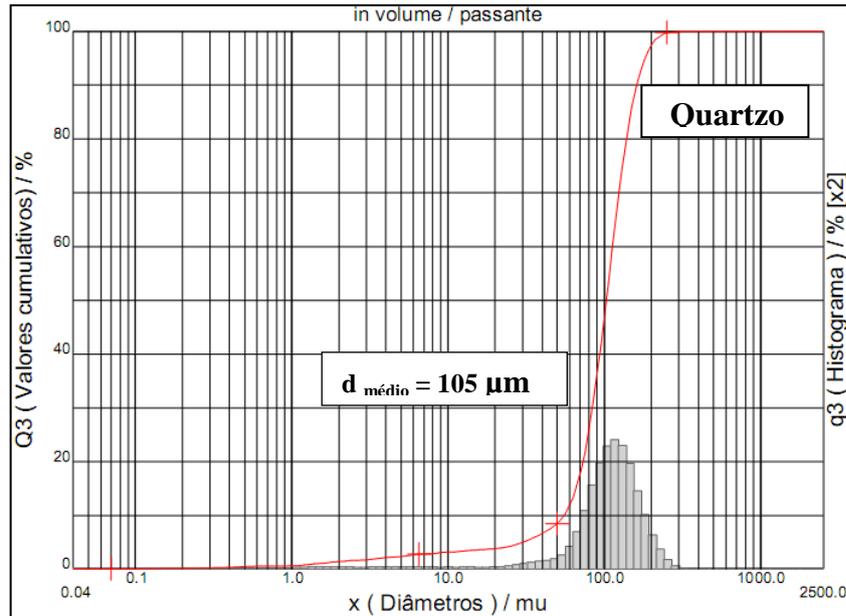


Figura 13. Distribuição de tamanho de partículas do quartzo usado nos testes de flotação.

## 5.2 Caracterização Química e Mineralógica

Na Tabela 8 é mostrada a análise química das amostras de calcita e quartzo utilizadas nesse trabalho. A calcita tem 52,7% em CaO, enquanto o quartzo tem 97,4% em SiO<sub>2</sub>.

Tabela 8. Composição química das amostras de calcita e quartzo.

Amostra	Análise Química (%)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P.F.
<i>Calcita</i>	3,57	1,07	0,173	< 0,01	52,79	1,14	0,07	0,09	41,08
<i>Quartzo</i>	97,44	1,77	< 0,01	0,02	0,13	< 0,01	0,11	< 0,01	0,15

A composição mineralógica da amostra de quartzo está apresentada na Figura 14.

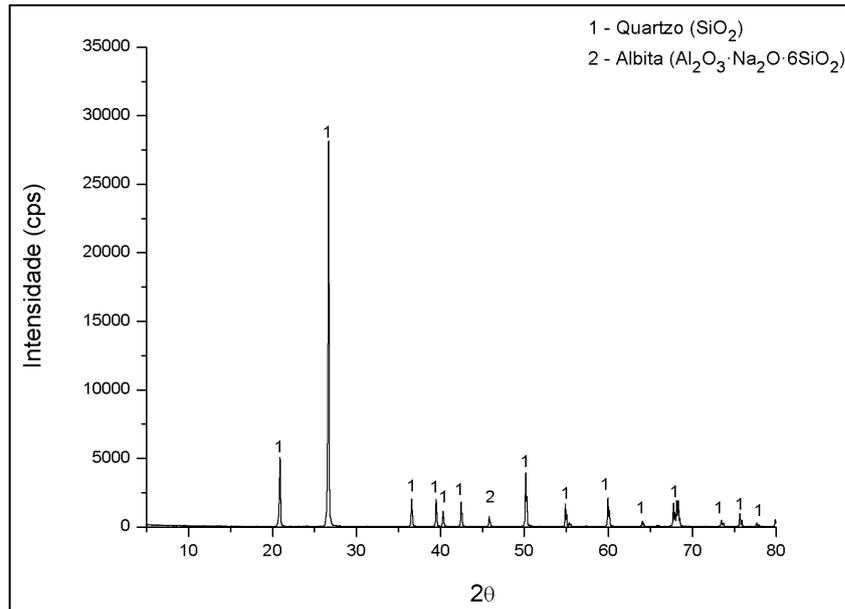


Figura 14. Difratoograma de raios-X da amostra de quartzo utilizado no estudo.

O difratograma de raios-X indicou o quartzo como o mineral predominante.

Na Figura 15 é mostrada a composição mineralógica da amostra de calcita.

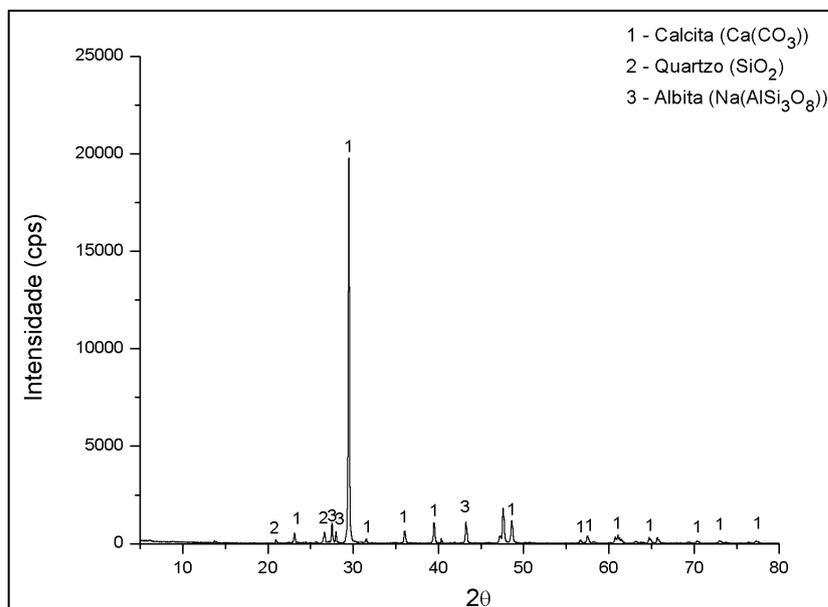


Figura 15. Difratoograma de raios-X da amostra de calcita utilizada no estudo.

O difratograma de raios-X indicou a calcita como o mineral predominante.

### 5.3 Potencial Zeta

As curvas de potencial zeta da calcita natural e com amina (150g/t), em função do pH, são mostradas na Figura 16.

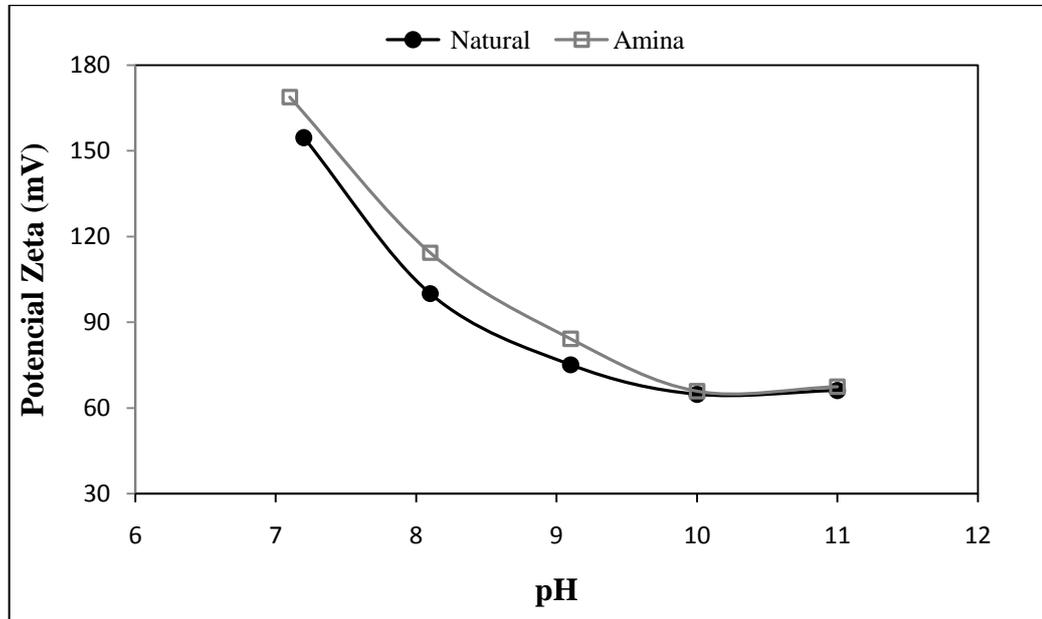


Figura 16. Potencial zeta da calcita em função do pH na condição: Natural (ausência de reagentes) e Amina (na presença de amina 150g/t).

Observa-se que o potencial zeta da calcita aumentou, evidenciando que a amina adsorveu-se na superfície da calcita na ausência do silicato de sódio.

Na Figura 17 são apresentadas as curvas de potencial zeta da calcita em função do pH, nas condições: Natural, SS (com silicato de sódio 3000g/t) e SS + Amina (150g/t).

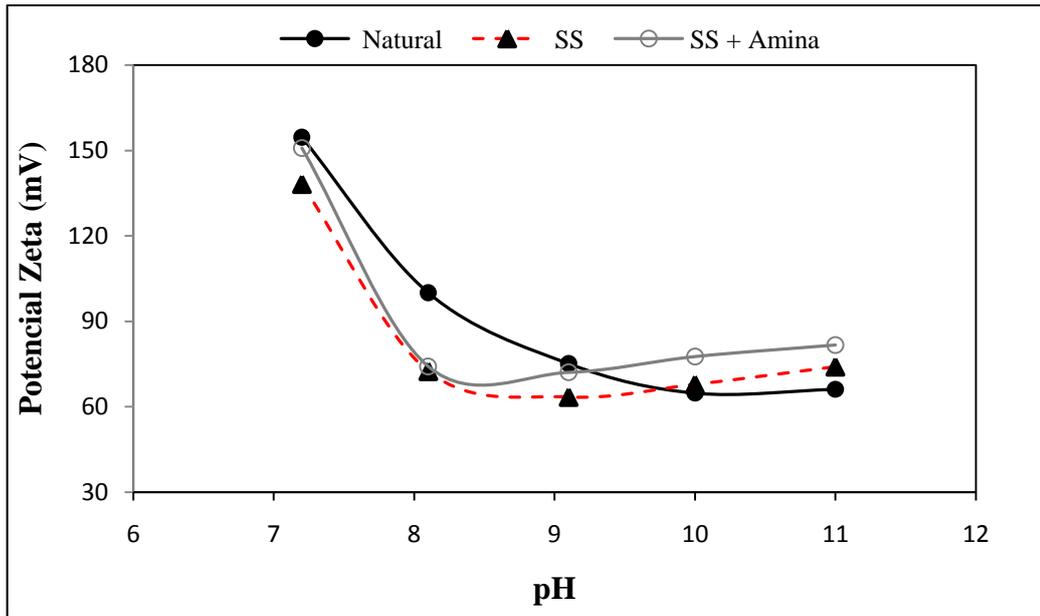


Figura 17. Potencial zeta da calcita em função do pH nas condições: Natural (sem reagentes), SS (com silicato de sódio 3000g/t) e SS + Amina (presença de ambos reagentes).

A diminuição do potencial zeta da calcita entre pH 7 e 9 mostra que na presença do silicato de sódio, a amina não se adsorve na superfície da calcita. As curvas de potencial zeta da calcita natural e com oleato (150g/t), em função do pH, são mostradas na Figura 18.

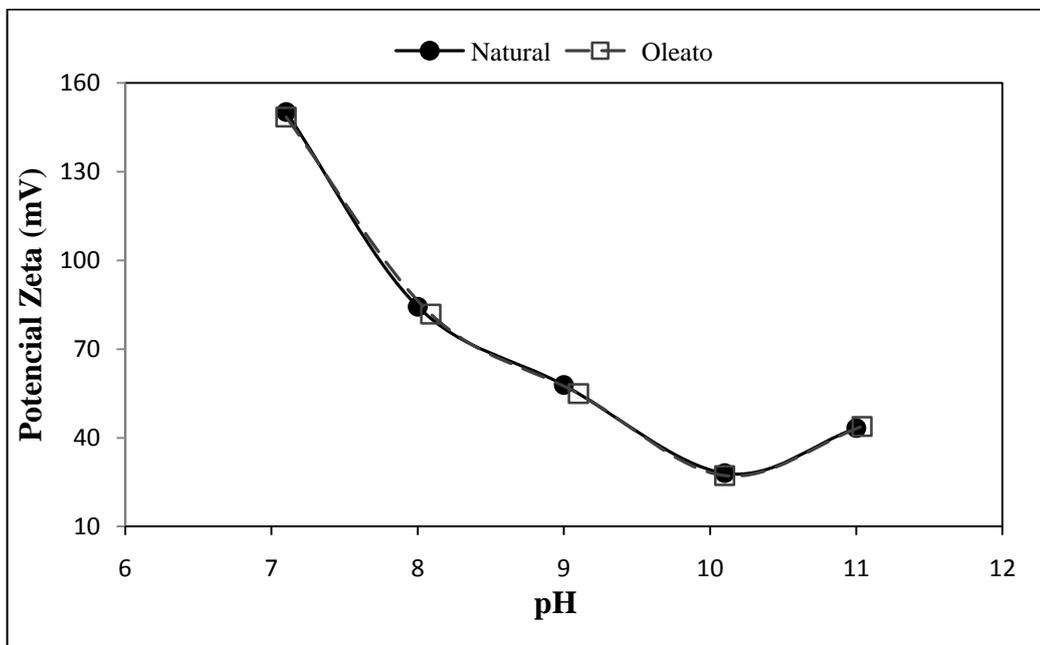


Figura 18. Potencial zeta da calcita em função do pH na condição: Natural (ausência dos reagentes) e Oleato (na presença de oleato 150g/t).

Observa-se que ocorreu uma diminuição no potencial zeta da calcita, confirmando que o oleato adsorveu-se na superfície da calcita na ausência do silicato de sódio.

As curvas de potencial zeta da calcita nas condições: Natural, SS (com silicato de sódio 3000g/t) e SS + Oleato (150g/t), em função do pH, são apresentadas na Figura 19.

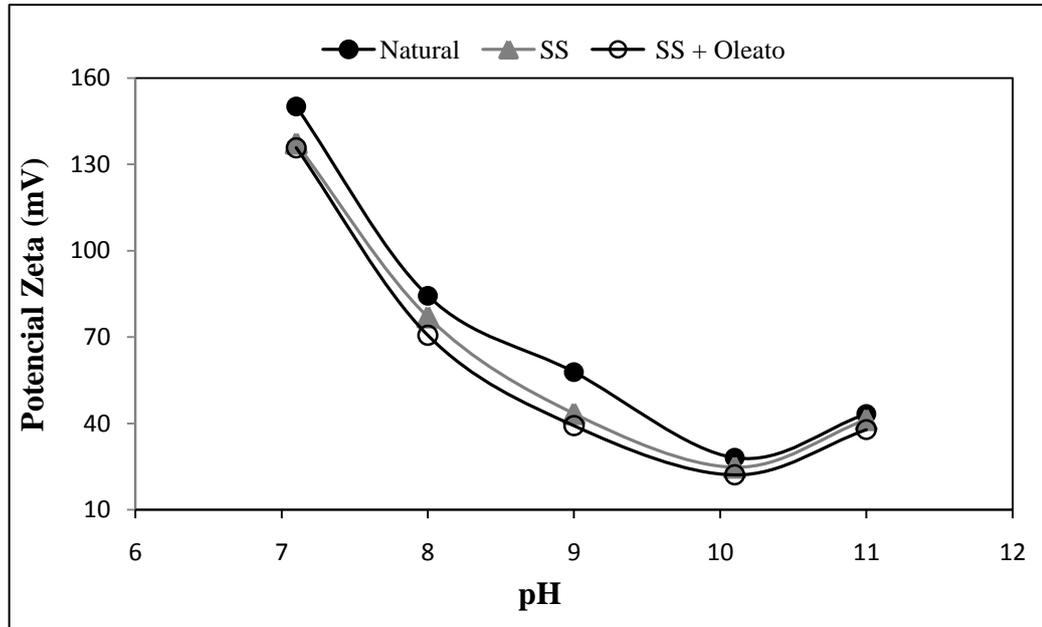


Figura 19. Potencial zeta da calcita em função do pH nas condições: Natural (ausência de reagentes), SS (com silicato de sódio 3000g/t) e SS + Oleato (presença de ambos reagentes).

O potencial zeta da calcita foi reduzido, principalmente entre pH 7 e 9, mostrando que na presença do silicato de sódio, o oleato não se adsorve na superfície da calcita.

#### 5.4 Análises dos Espectros de Infravermelho

Diversas técnicas como espectroscopia RAMAN, a Ressonância Magnética Nuclear, a espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, entre outras, têm sido combinadas e empregadas na determinação de espécies de silicato adsorvidas em superfície mineral (Gong *et al.*, 1993; Halasz *et al.*, 2007; Halasz *et al.*, 2010). Neste trabalho usou-se espectroscopia de infravermelho para identificar as espécies na superfície dos minerais.

A variação de absorbância mostrada nas figuras seguintes está relacionada com as diferentes massas da amostra usadas, na mistura com o KBr, para confeccionar as pastilhas analisadas.

#### 5.4.1 Amostras Naturais

O espectro de absorção no infravermelho do quartzo “in natura” está apresentado na Figura 20.

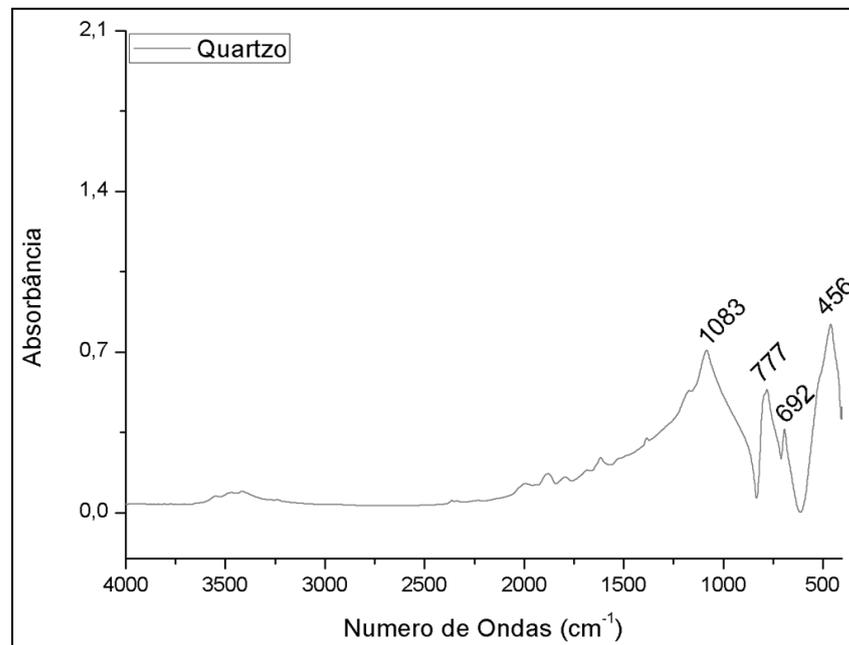


Figura 20. Espectro de infravermelho do quartzo “in natura”.

O espectro apresenta quatro bandas de absorção localizadas nas seguintes frequências: 1083 cm<sup>-1</sup> atribuída à deformação axial de Si–O–Si, 777 cm<sup>-1</sup> atribuída à deformação assimétrica de HO–Si–OH, 692 cm<sup>-1</sup> e 456 cm<sup>-1</sup> atribuídas a deformação simétrica O–Si–O (Halasz *et al.*, 2007; Halasz *et al.*, 2010).

A Figura 21 mostra o infravermelho da calcita “in natura”.

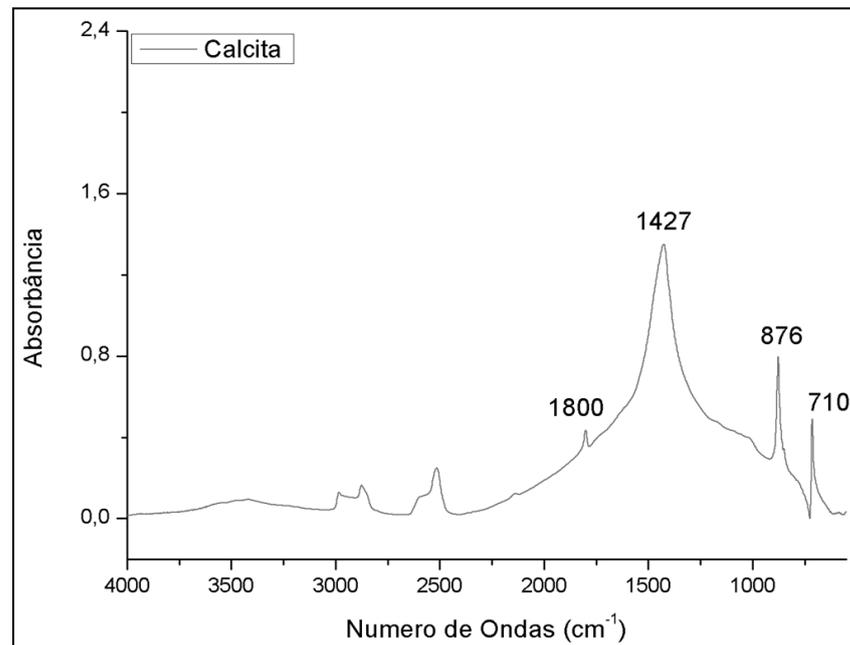


Figura 21. Espectro de infravermelho da calcita “in natura”.

As bandas de absorção apresentadas no espectro da calcita estão localizadas nas frequências de 1800  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas à vibração de C–O, 1427 atribuídas à deformação angular simétrica de C–O–C  $\text{cm}^{-1}$ , 876  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à deformação axial simétrica de C–Ca–C e 710  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas à deformação axial simétrica de C–O–C (Nakamoto, 2009; Silverstein *et al.*, 1994).

#### 5.4.2 Quartzo após condicionamento.

O resultado da análise de infravermelho realizada com o quartzo, após condicionamento com silicato de sódio, em pH 11, está apresentado na Figura 22.

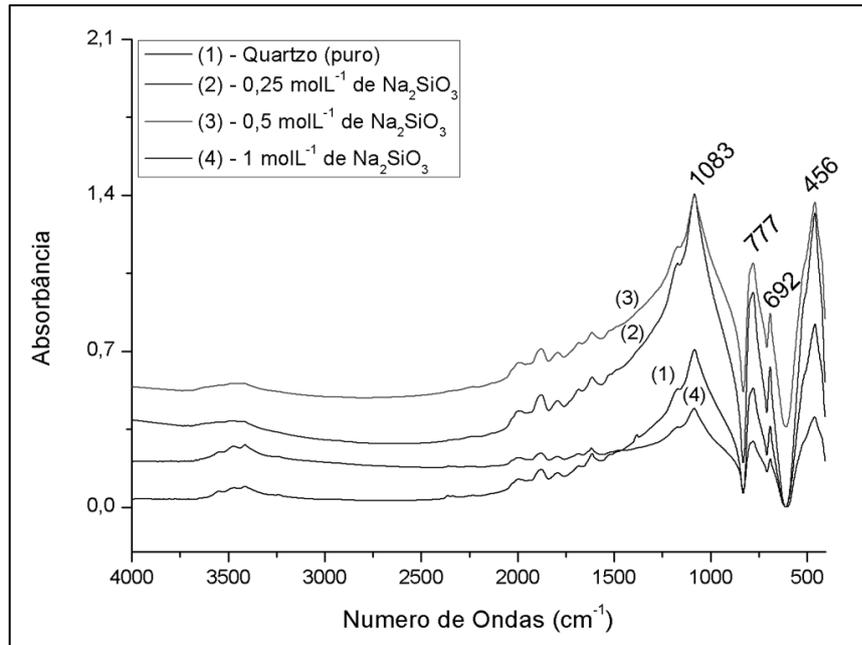


Figura 22. Espectros do quartzo, antes e depois do condicionamento com silicato de sódio em diversas concentrações e pH 11.

Os espectros do quartzo mostram que em todas as concentrações, foi observada apenas sobreposição de bandas. Deste modo, em pH 11, o espectro mostra que não ocorreu adsorção do silicato de sódio na superfície do quartzo, pois nenhum deslocamento, nem o aparecimento de nova banda foi observado, apresentando-se coerente com os resultados de flotação obtidos em pH 11, onde não foi observado o efeito depressor do silicato de sódio.

Na Figura 23 é mostrado o espectro de absorção no infravermelho do quartzo após condicionamento com o silicato de sódio, em diferentes concentrações, em pH 7.

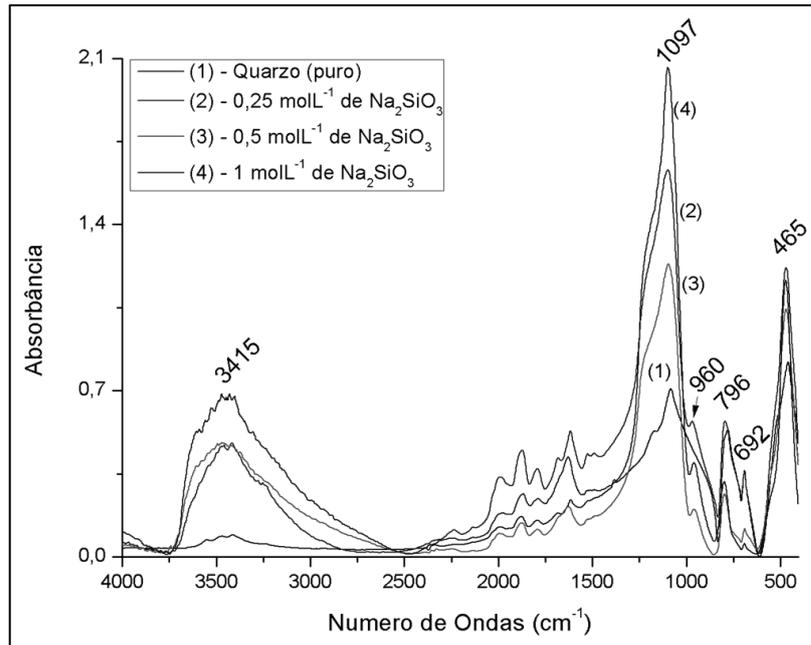


Figura 23. Espectros do quartzo “in natura” e condicionado com silicato de sódio em diferentes concentração e pH 7.

O deslocamento das bandas de absorção em  $1083\text{ cm}^{-1}$  para  $1097\text{ cm}^{-1}$ ; de  $777\text{ cm}^{-1}$  para  $796\text{ cm}^{-1}$  e  $456\text{ cm}^{-1}$  para  $465\text{ cm}^{-1}$ , bem como o surgimento de uma nova banda em  $960\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a vibrações de estiramento do Si–OH em monômeros  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , evidencia a adsorção do silicato de sódio na superfície do quartzo (Yang *et al.*, 2008; Halasz *et al.*, 2007), mostrando-se de acordo com os resultados de flotabilidade, em pH 7, que apresentou forte efeito depressor do silicato de sódio.

O corte dos espectros do quartzo entre o intervalo de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$  é mostrado na Figura 24.

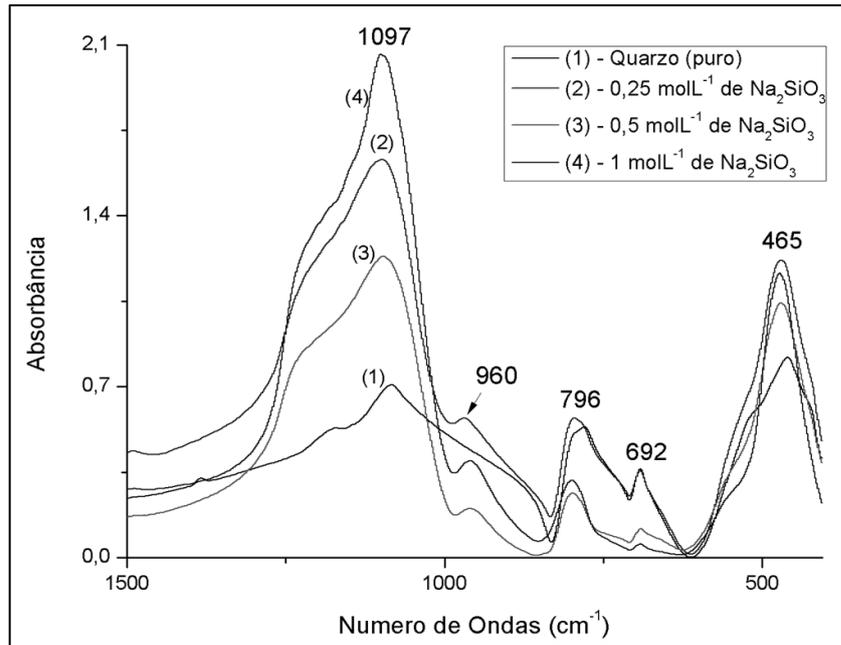


Figura 24. Corte dos espectros do quartzo “in natura” e condicionado com o silicato de sódio em diversas concentrações e pH 7.

O deslocamento e o aparecimento de uma nova banda observado no espectro de infravermelho indicam a adsorção do silicato de sódio na superfície do quartzo.

O mecanismo proposto para a adsorção do silicato de sódio com concentração a partir de 1000g/t, na superfície do quartzo, em pH 7 e 11 é mostrado no esquema da Figura 25.

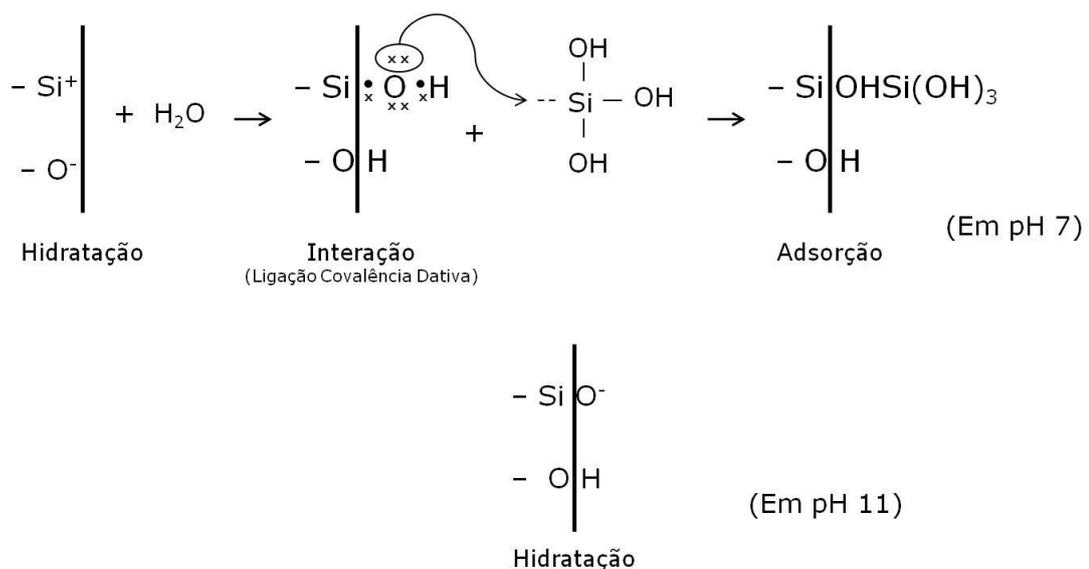


Figura 25. Mecanismo proposto para a adsorção do  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  na superfície do quartzo.

Em pH 7, o quartzo apresenta superfície negativa, espécies de silicato como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si(OH)}_4$ ,  $\text{SiO(OH)}_3^-$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ , entre outras, sendo formadas (Gong *et al.*, 1993; Marinakis e Shergold, 1985). Entretanto, o espectro indica o  $\text{Si(OH)}_4$  como a espécie adsorvida na superfície do quartzo.

Portanto, o mecanismo proposto para explicar a ação de espécie de silicato de sódio é fundamentado no modelo de troca de ligantes, uma vez que sugere-se a ocorrência de ligações, onde pares de elétrons são compartilhados por sítios da superfície e espécies de silicato  $\text{Si(OH)}_3$ , desse modo, atuando respectivamente como base e ácido de Lewis.

Em pH 11, sabe-se que as espécies formadas são  $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_5^{3-}$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ , entre outras (Dietzel, 2000; Gong *et al.*, 1993; Marinakis e Shergold, 1985), bem como, a superfície do quartzo não apresenta grupos hidroxilas, deste modo não ocorrendo adsorção do silicato de sódio na superfície do quartzo.

#### **5.4.3 Calcita após condicionamento.**

A Figura 26 mostra os espectros de infravermelho da calcita “in natura” e após o condicionamento com o silicato de sódio em diversas concentrações e pH 11.

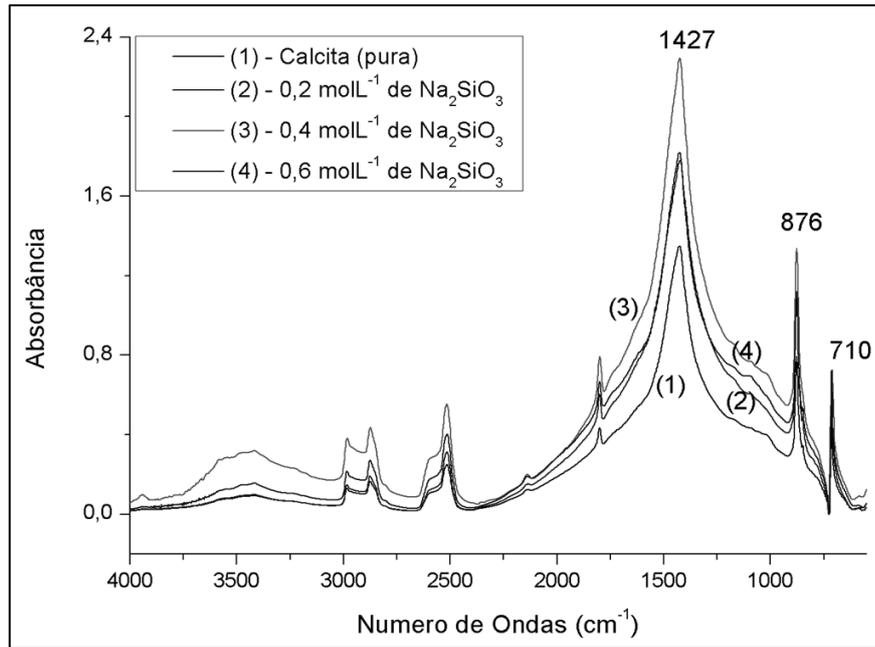


Figura 26. Espectros da calcita antes e depois do condicionamento com silicato de sódio em diversas concentrações e pH 11.

Os espectros apresentaram apenas sobreposição das bandas  $1427\text{ cm}^{-1}$ ;  $876\text{ cm}^{-1}$ ;  $710\text{ cm}^{-1}$ . Dessa forma, o espectro mostra que, em pH 11, não ocorreu adsorção do silicato de sódio em nenhuma das concentrações, pois não foi observado nenhum deslocamento nem o aparecimento de nova banda. Este resultado está coerente com os resultados de flotabilidade, uma vez que o silicato de sódio, em pH 11, não funcionou como depressor da calcita.

O infravermelho da calcita “in natura” e condicionada com o silicato de sódio em diversas concentrações e em pH 7 está apresentado na Figura 27.

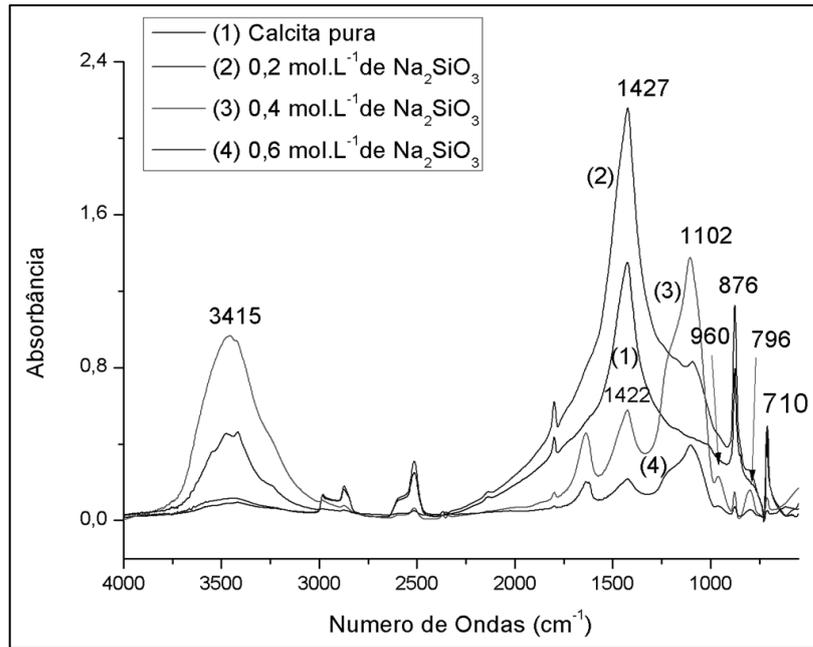


Figura 27. Espectros da calcita, antes, e depois do condicionamento “in natura” e condicionada com silicato de sódio em diversas concentrações e pH 7.

O deslocamento da banda em  $1427\text{ cm}^{-1}$  para  $1422\text{ cm}^{-1}$ , bem como o surgimento de bandas em  $796\text{ cm}^{-1}$ ;  $960\text{ cm}^{-1}$  e  $1102\text{ cm}^{-1}$  que caracterizam respectivamente, vibração simétrica (Na)O–Si–O(Na); vibração de estiramento do Si–OH em monômeros  $\text{Si}(\text{OH})_4$  e vibração de estiramento envolvendo entidades Si–O–Si atribuída a monômeros  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  (Yang *et al.*, 2008; Halasz *et al.*, 2007), evidenciam a adsorção do silicato de sódio na superfície da calcita, o que está de acordo com os resultados de flotabilidade obtidos em pH 7.

O corte dos espectros de infravermelho da calcita entre o intervalo de  $500\text{ cm}^{-1}$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$  é mostrado na Figura 28.

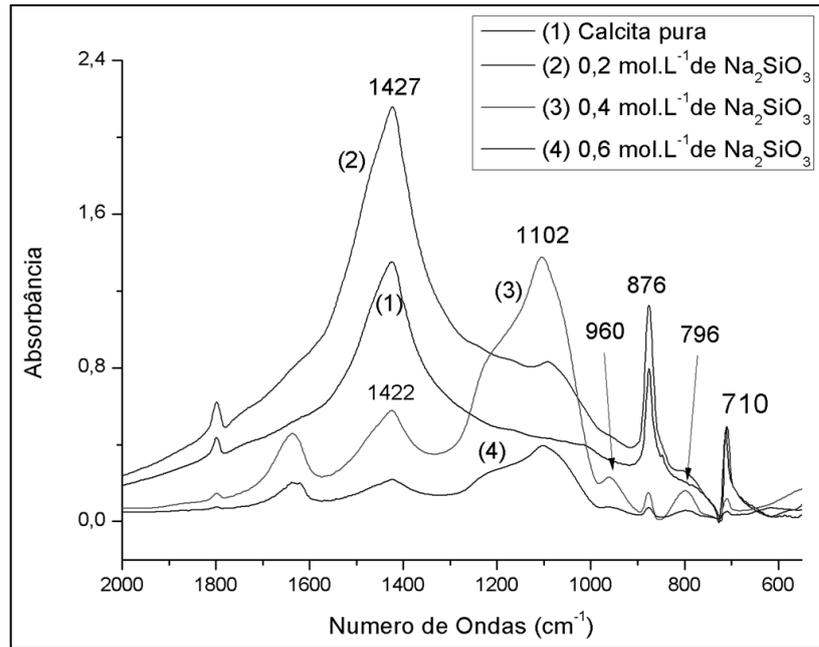


Figura 28. Corte dos espectros da calcita, antes, e depois do condicionamento com o silicato de sódio em diversas concentrações e pH 7.

O aparecimento e o deslocamento de bandas observado no espectro de infravermelho indicam a adsorção do silicato de sódio na superfície da calcita.

O mecanismo proposto para a adsorção do silicato de sódio, com concentração a partir de 1500g/t, na superfície da calcita, em pH 7 e 11, está apresentado no esquema da Figura 29.

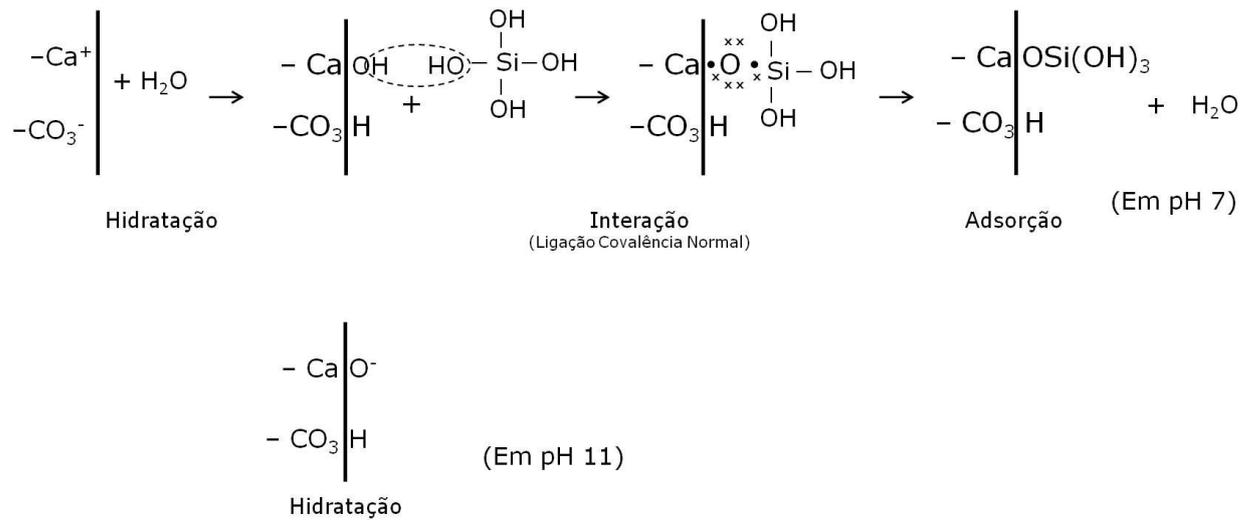


Figura 29. Mecanismo proposto para a adsorção do  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  na superfície da calcita.

A calcita apresenta superfície positiva, em pH 7, enquanto que, as espécies de silicato  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ , entre outras, são formadas (Gong *et al.*, 1993; Marinakis e Shergold, 1985). No entanto, a espectroscopia de infravermelho mostra que o monômero  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  foi a espécie adsorvida na superfície da calcita.

Assim, o modelo de troca de ligantes fundamenta o mecanismo proposto para explicar a ação de espécie de silicato de sódio na superfície da calcita, uma vez que sugere-se o compartilhamento de um ou mais pares de elétrons entre os sítios catiônicos da superfície da calcita e a espécie de silicato  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , comportando-se respectivamente como ácidos e bases de Lewis.

Em pH 11, sendo as espécies formadas o  $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_5^{3-}$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ , entre outras (Dietzel, 2000; Gong *et al.*, 1993; Marinakis e Shergold, 1985) e uma vez que, a superfície da calcita não possui grupo hidroxila, o silicato de sódio não adsorve-se na superfície da calcita.

## 5.5 Estudos de flotação

### 5.5.1 Quartzo com amina e silicato de sódio

A influência da concentração do silicato de sódio na flotabilidade do quartzo com amina (150 g/t), em função do pH, é mostrada na Figura 30.

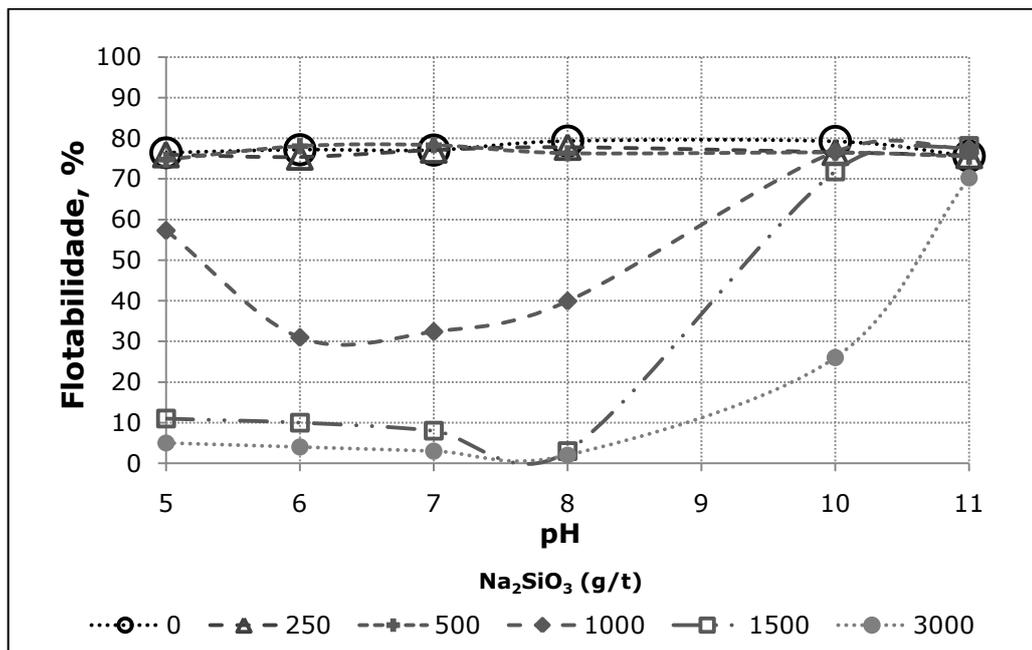


Figura 30. Efeito do silicato de sódio, em diferentes concentrações, na flotação do quartzo com amina (150 g/t) em diversos valores de pH.

Em baixas concentrações (250 g/t e 500 g/t), o silicato de sódio não atuou como depressor, uma vez que a flotabilidade do quartzo se manteve em valores elevados. No entanto, a partir da concentração de 1000 g/t, o silicato de sódio agiu como depressor, apresentando melhor desempenho entre o pH 5 e 8, onde a espécies de sílica predominantes foram monômeros  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  e  $(\text{Si}(\text{OH})_4)$ , reduzindo a flotabilidade do quartzo, em até 60 % (em peso). A ação depressora do silicato de sódio foi mais forte conforme o aumento da concentração (1500g/t e 3000g/t), proporcionando reduções de até 96%. Em pH 11, aonde predominam as espécies di e polissilicato, não é observado o efeito depressor.

A Figura 31 apresenta a influência da concentração da amina na flotação do quartzo, pré-condicionado com silicato de sódio (3000g/t) em pH 8.

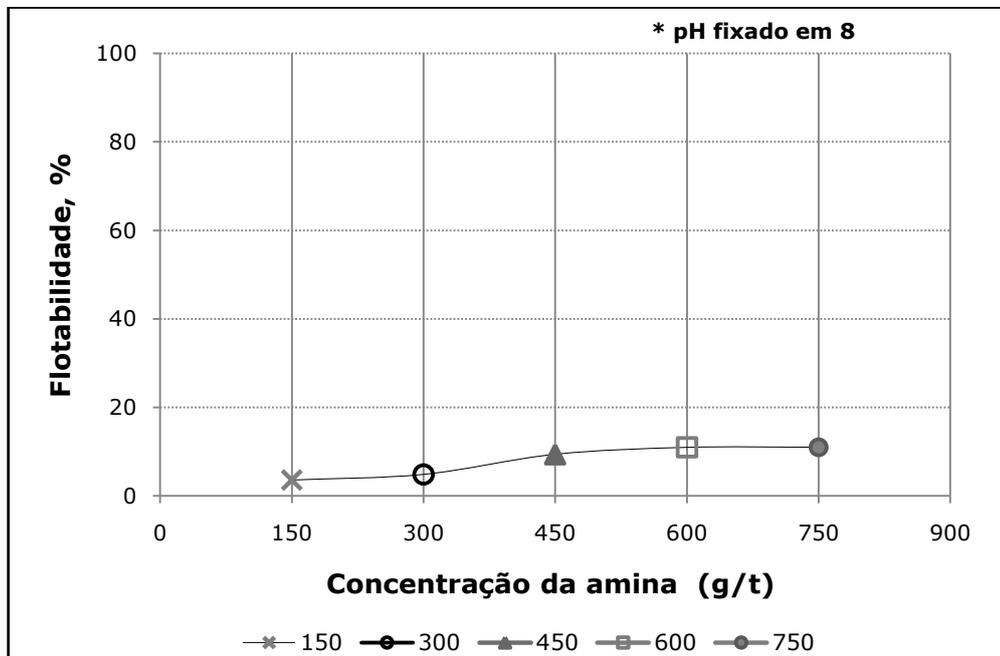


Figura 31. Influência da concentração da amina na flotação do quartzo pré-condicionado com silicato de sódio (3000 g/t).

O aumento da concentração da amina (coletor) não modificou significativamente a flotabilidade do quartzo, em pH 8, pré-condicionado com silicato de sódio (3000g/t), indicando, assim, uma forte ação do silicato de sódio como depressor nessa condição em que a formação de monômeros de silicato é predominante.

Considerando-se como módulo do silicato de sódio a relação  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . A influência do módulo do silicato de sódio na flotabilidade do quartzo com amina (150g/t) e pH 7 está apresentada na Figura 32.

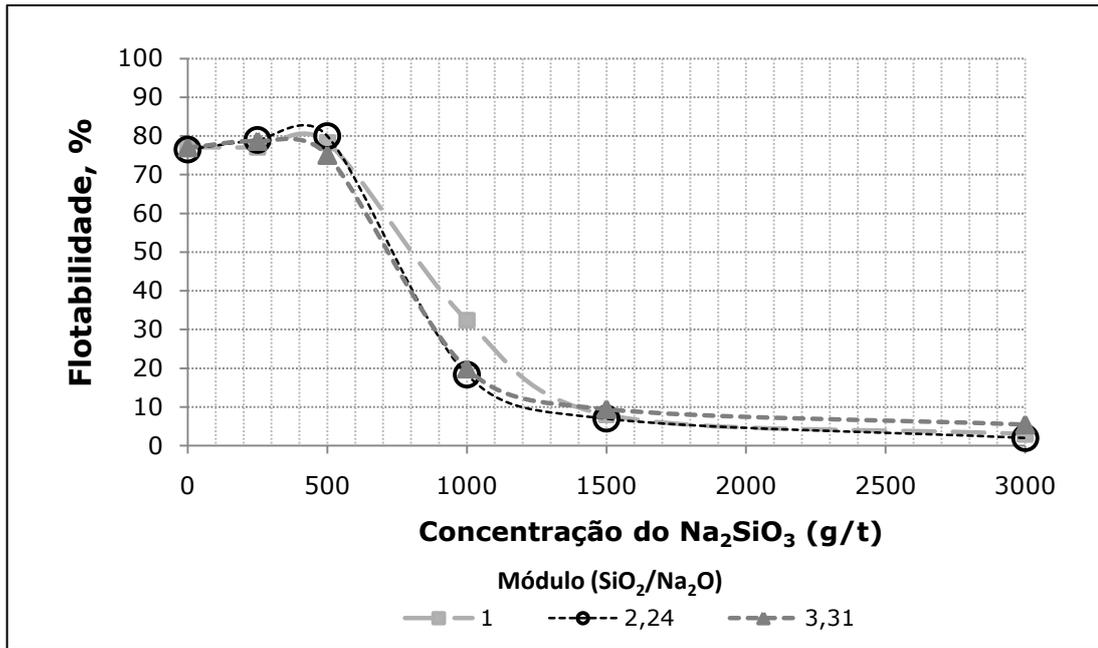


Figura 32. Influência do módulo do silicato de sódio na flotação do quartzo com amina (150g/t) em pH 7.

Nas concentrações mais baixas (250 g/t e 500 g/t) nenhum dos silicatos de sódio deprimiu o quartzo. O efeito depressor do silicato de sódio surgiu a partir da concentração de 1000g/t, todos mostrando o mesmo desempenho como depressor na flotabilidade do quartzo. Portanto, o módulo do silicato de sódio não apresentou influência na flotabilidade do quartzo com amina (150g/t) e pH 7.

A flotabilidade do quartzo com amina (150g/t) em função da concentração do silicato de sódio, em diferentes módulos, é mostrado na Figura 33. Em todos os testes o pH foi mantido em 11.

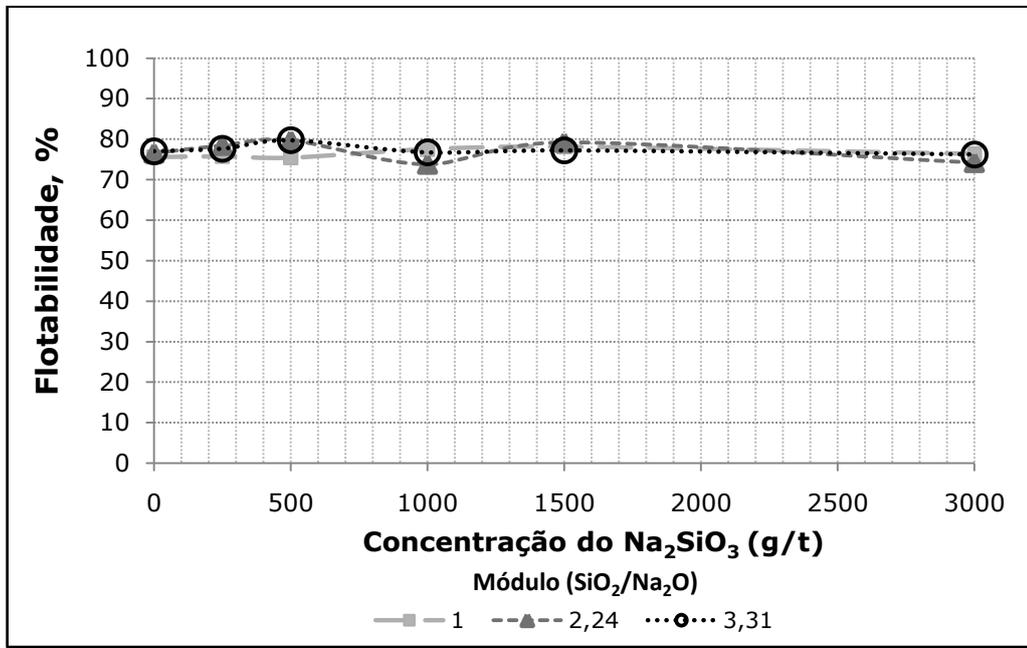


Figura 33. Influência do módulo do silicato de sódio na flotação do quartzo com amina (150g/t) em pH 11.

O aumento da relação entre SiO<sub>2</sub> / Na<sub>2</sub>O e da concentração do silicato de sódio não influenciou a flotabilidade do quartzo com amina (150g/t) em pH 11. Não foi observado o efeito depressor em nenhum dos módulos investigados.

### 5.5.2 Calcita com oleato de sódio e silicato de sódio

Na Figura 34 são mostrados os resultados da flotação da calcita, com oleato de sódio (150g/t), em função do pH, para diferentes concentrações de silicato de sódio.

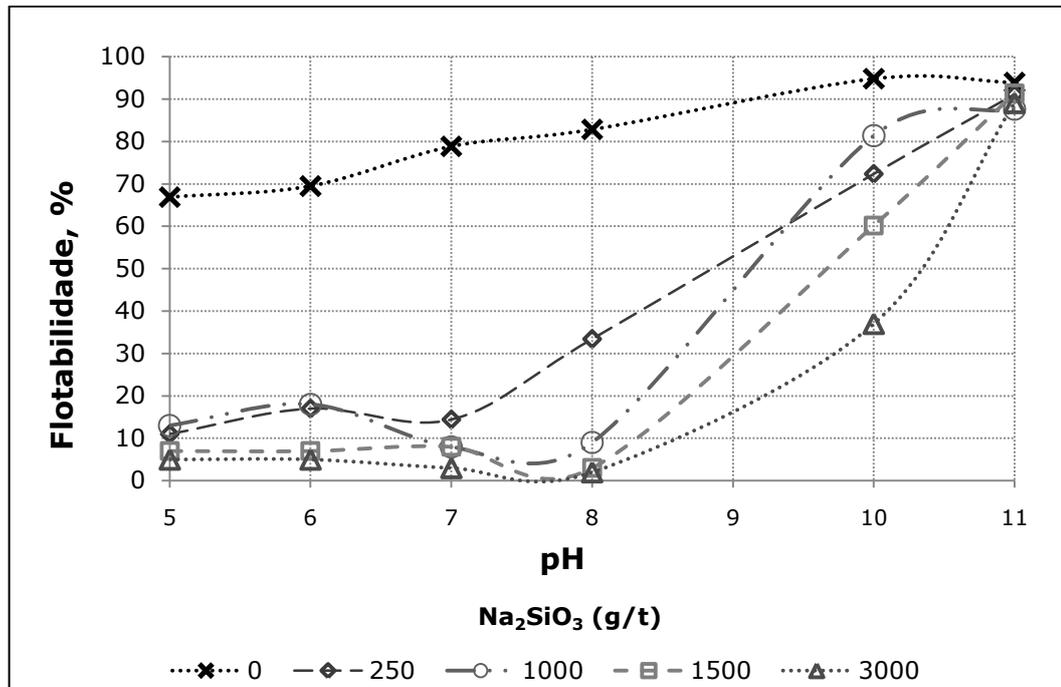


Figura 34. Efeito da concentração do silicato de sódio, e do pH, na flotação da calcita com oleato de sódio (150g/t).

O silicato de sódio atuou como depressor da calcita em todas as concentrações, sendo mais eficiente à medida que se elevou a concentração. O efeito depressor diminuiu, fortemente a partir do pH 10, e desapareceu em pH 11. Entre pH 5 e 8, o silicato de sódio apresenta um forte efeito depressor em todas as concentrações testadas. Observou-se uma redução, na flotabilidade da calcita, de até 97 %.

### 5.5.3 Calcita com amina e silicato de sódio

A flotabilidade da calcita com amina (150g/t) e silicato de sódio em diferentes concentrações e valores de pH está apresentada na Figura 35.

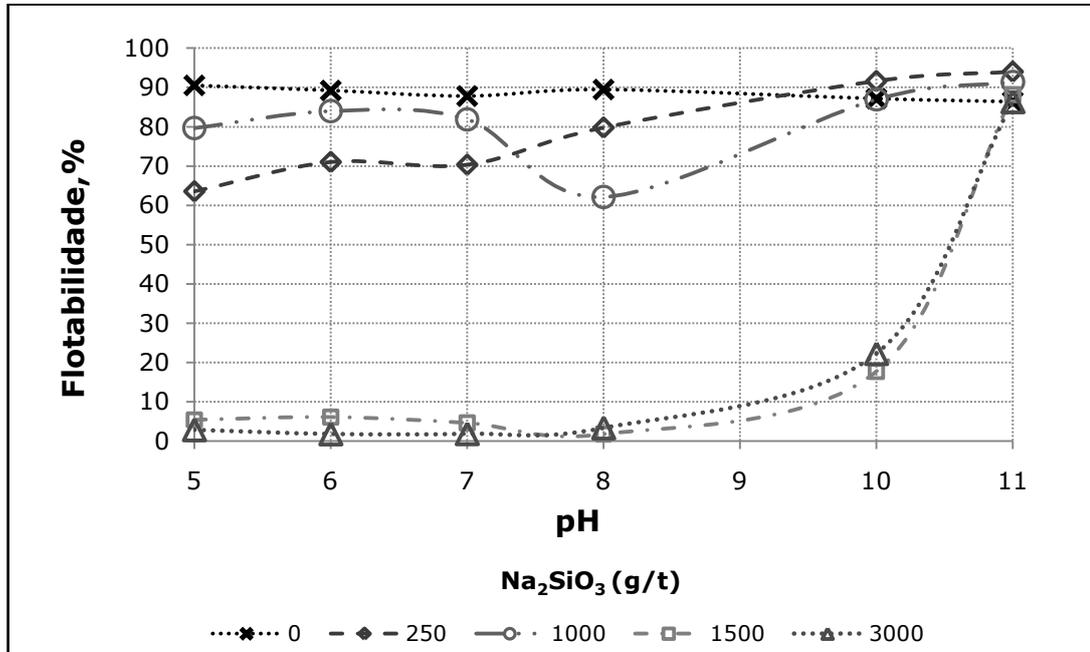


Figura 35. Efeito do silicato de sódio em diversos valores de pH e concentração na flotação da calcita com amina (150g/t).

Em concentrações de 250g/t e 1000g/t, o silicato de sódio tem pouco efeito como depressor da calcita. No entanto, nas concentrações de 1500 e 3000 g/t o silicato de sódio atuou fortemente como depressor, diminuindo a flotabilidade da calcita entre o pH 5 e 10. Porém, em pH 11 não foi observado o efeito depressor. Portanto, o efeito de depressor do silicato de sódio ocorre nas maiores concentrações e na faixa de pH entre 5 e 10, atingindo reduções, de até 96% na flotabilidade da calcita.

## 7 CONCLUSÕES

Usou-se nos testes de flotação uma amostra de quartzo com 97,44 %  $\text{SiO}_2$  e tamanho médio de 105  $\mu\text{m}$  e outra de calcita com 52,79 % de  $\text{CaO}$  e tamanho médio de 94  $\mu\text{m}$ . A análise por difração de raios-X confirmou o elevado grau de pureza das amostras. Em função dos resultados obtidos, estabeleceram-se as seguintes conclusões:

- i. A eficiência do silicato de sódio aumenta com a concentração. Em concentrações acima de 1500 g/t, obteve-se depressão quase total (96% para a calcita e 97% para o quartzo).
- ii. A faixa de pH mais eficiente, do silicato de sódio como depressor, foi observada entre 5 e 8.
- iii. O aumento da concentração da amina não compensa o efeito depressor do silicato de sódio (3000g/t) em pH 8.
- iv. O grau de depressão obtido com o silicato de sódio não depende da relação entre o dióxido de silício e o óxido de sódio (módulo).
- v. Os espectros de infravermelho indicaram que as espécies monoméricas  $\text{Si}(\text{OH})_4$  foram adsorvidos na superfície do quartzo, enquanto as espécies  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  e  $\text{Si}(\text{OH})_4$  adsorveram-se na superfície da calcita na faixa de pH onde ocorreu a depressão.
- vi. A partir do pH 10 a ação do silicato de sódio, como depressor, diminuiu consideravelmente. Os resultados de infravermelho mostraram que o silicato de sódio não se adsorveu na superfície dos minerais, nessa faixa de pH.
- vii. As espécies neutra  $\text{Si}(\text{OH})_4$  e íons negativos  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  de monômeros de silicato foram os adsorvatos ativos em superfície, responsáveis por deprimir o quartzo e a calcita.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-SHAMRANI, A. A., JAMES, A. e XIAO, H. Separation of oil from water by dissolved air flotation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 209, pp. 15–26. 2002.
- BALTAR, C. A. M., **Flotação no Tratamento de Minérios**. Recife: Departamento de Engenharia de Minas. UFPE, 2008.
- BALTAR, C. A. M., **Flotação no Tratamento de Minérios**. 2. ed - Recife: Departamento de Engenharia de Minas. UFPE, 2010.
- BALTAR, C. A. M., RIOS, E. M., BALTAR, L. M. e MAFRA, J. S. Uso de técnicas de química de superfície para concentração de bactérias In: **Congresso Brasileiro de Química**, Recife. 2000.
- BASS, J. L. e TURNER, G. L. Anion Distributions in Sodium Silicate Solutions. Characterization by <sup>29</sup>Si NMR and Infrared Spectroscopies, and Vapor Phase Osmometry. **Journal Physical Chemical**, B. 101 (50). pp.10638-10644. 1997.
- BULATOVIC, S. M. **Handbook of Flotation Reagentes**. Chemistry, theory and practice: flotation of sulfide ores. Oxford: Vol. 1. Elsevier Science & Technology Books. University of Oxford. Reino Unido, 2007.
- CASTRO, F. H. B. e HOCES, M. C. Influence of quebracho and sodium silicate on flotation of celestite and calcite with sodium oleate. **International Journal of Mineral Processing**, 37, p. 283-298. 1993.
- CHENG, Y. L., JUANG, Y. C., LIAO, G. Y., HO, S. H., YEH, K. L., CHEN, C. Y., CHANG, J. S., LIU, J. C. e LEE, D. J. Dispersed ozone flotation of *Chlorella vulgaris*. **Bioresource Technology**, 101, pp. 9092–9096. 2010.
- DIETZEL, M. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. **Geochimica et cosmochimica acta**. Gottingen, Alemanha. Vol. 64, Nº 19. pp. 3275–3281. 2000.
- FINCH, J. A. e HARDIE, C. A. An example of innovation from the waste management industry: deinking flotation cells. **Minerals Engineering**. Vol. 12, Nº5, pp. 467–475. 1999.

- FRAUNHOLCZ, N. Separation of waste plastics by froth flotation - a review, part I. **Minerals Engineering**, Vol. 17, pp. 261–268. 2004.
- GONG, W. Q., PARENTICH, A., LITTLE, L. H. e WARREN, L. J. Selective flotation of apatite from iron oxides. **International Journal of Mineral Processing**, 34, 83-102. 1992.
- GONG, W. Q., KLAUBER, C. e WARREN, L. J. Mechanism of action of sodium silicate in the flotation of apatite from hematite. **International Journal of Mineral Processing**, 39, 251-273. 1993.
- GUSMÃO, E. F., 2003. **Contribuição ao estudo da remoção de Cr<sup>6+</sup> em soluções aquosas por flotação iônica**. Dissertações de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 54p.
- HALASZ, I., AGARWAL, M., LI, R., e MILLER, N. Vibrational spectra and dissociation of aqueous Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> solutions. **Catalysis Letters**, 117. p. 34 - 42. 2007.
- HALASZ, I., AGARWAL, M., LI, R., e MILLER, N. What can vibrational spectroscopy tell about the structure of dissolved sodium silicates? **Microporous and Mesoporous Materials**, 135. p. 74–81. 2010.
- ILER, R. K. **The Chemistry of Silica**. Wiley-Interscience, New York. pp. 866. 1979.
- IRANNAJAD, M., EJTEMAEI, M. e GHARABAGHI, M. The effect of reagents on selective flotation of smithsonite–calcite–quartz. **Minerals Engineering**, 22. 766-771. 2009.
- 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**, 312. p. 224-229. 2007.
- JAIN, S. K. **Ore processing**. A. A. Balkema. Rotterdam, 1985.
- LASKOWSKI, J. S., LIU, Q. e O'CONNOR, C. T. Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface. **International Journal of Mineral Processing**, 84, 59-68. 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**, 14, p.177-193. 1985.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. Sexta edição, Part A, Wiley. New York, 2009.

OLIVEIRA, J. F., **Flotação**. In: Fernandes, F. R. C; Luz, A. B; Matos, G. M. M; Castilhos, Z. C. Tendências Tecnológicas Brasil 2015: Geociências e Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.

PAVEZ, O., e PERES, A. E. C. Effect of Sodium Metasilicate and Sodium Sulphide on Flotation of Monazite, Zircon and Rutile with Oleate and Hydroxamate, **Minerals Engineering**, Vol. 6, No. 1, pp. 186 - 190. 1993.

RAO, K. H., ANTTI, B. M. e FORSSBERG, E. Flotation of phosphatic material containing carbonatic gangue using sodium oleate as collector and sodium silicate as modifier. **International Journal of Mineral Processing**, 26, 123-140. 1989.

RUBIO, J., SOUZA, M. L. e SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**. Vol. 15, pp. 139-155. 2002.

RUBIO, J e TESSELE, F. Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation. **Minerals Engineering**. Vol. 10. N° 7, pp. 671-679. 1997.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSELER, G. C. e MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Editora Guanabara Koogan SA: Tradução da 5ª edição. Rio de Janeiro, 1994.

STUMM, W. e MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters**. 2nd ed. Wiley-Interscience, New York. pp. 780. 1981.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J. e NIEMAN, T. A. **Princípios de Análisis Instrumental**. 5. ed. Universidad Complutense de Madrid. 2001.

SCHULZE, H. J. Hydrodynamics of bubbles-mineral particles collisions. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**. Vol. 5, (1-4), pp. 43-76. 1989.

SIGG, L. e STUMM. W. The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite ( $\alpha$ -FeOOH) surface. **Colloids and Surfaces**, 2,p. 101-117. 1981.

SCHWARZB, S. e GRANOVA, S. Effect of particle hydrophobicity on particle and water transport across a flotation froth. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, **256**, pp. 157–164. 2005.

SU, F. W., RAO, K. H., FORSSBERG, K. S. E., e SAMSKOG, P. O. The influence of temperature on the kinetics of apatite flotation from magnetite fines. **International Journal of Mineral Processing**. Vol. 54, pp. 127–134. 1998.

SHIBATA, J., MATSUMOTO, S., YAMAMOTO, H., KUSAKA, E., e PRADIP. Flotation separation of plastics using selective depressants. **International Journal of Mineral Processing**. Vol. 48, pp. 127–134. 1996.

TAGGART, A. F. **Handbook of Mineral Dressing**. Ores and Industrial Minerals. Columbia University. EUA, 1945.

WANG, J., ZHANG, Q. e SAITO, F. Improvement in the floatability of CuO by dry grinding with sulphur. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, **302**, pp. 494–497. 2007.

WANG, W., ZHOUL, Z., NANDAKUMAR, K., MASLIYAH, J. H., e XU, Z. An induction time model for the attachment of an air bubble to a hydrophobic sphere in aqueous solutions. **International Journal of Mineral Processing**, Vol. 75, pp. 69– 82. 2005.

XIAO-BING, L., JIONG-TIAN, L., YONG-TIAN, W., CUN-YING, W. e XIAO-HUA, Z. Separation of Oil from Wastewater by Column Flotation. **Journal of China University of Mining & Technology**. Vol. 17, N<sup>o</sup>4. pp. 0546 – 0551. 2007.

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**, **328**, 41–47. 2008.

YOON, R. H. The role of hydrodynamic and surface forces in bubble-particle interaction. **International Journal of Mineral Processing**, Vol. 58, pp. 129-143. 2000.

YOON, R. H. e LUTTRELL, G. H. The effect of bubble size on fine particle flotation. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**. Vol. 5 (1-4), pp. 101-122, 1989.

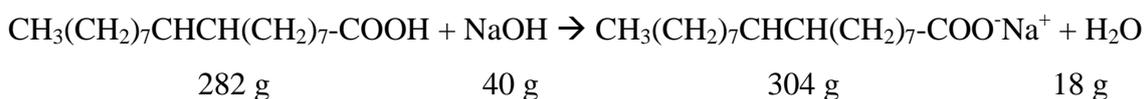
## ANEXO 1 – PROCEDIMENTO DE PREPARO DO OLEATO DE SÓDIO

1. Preparar uma solução de NaOH (Pesar ~ 10 g e diluir e 10 ml de água), e depois dissolver em 50 g de ácido Oléico (reação exotérmica). Agitar bem até ficar pastoso.

Detalhamento da reação estequiométrica está descrito abaixo.

2. Deixar por um período de 2 horas em estufa a 105-110°C, até secar.
3. Deixar esfriar, e utilizar o moinho de facas para a pulverização do oleato de sódio.

### REAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO COM NaOH



Densidade do ácido oléico = 0,9 g/cm<sup>3</sup>

v = 1 L de ácido oléico = 1000 cm<sup>3</sup>

m = 900 g de ac. oléico

Massa de soda necessária para a estequiometria:

$$282 \text{ g} - 40 \text{ g}$$

$$900 \text{ g} - x = 127,66 \text{ g (massa de soda necessária)}$$

Produto formado (saponificação)

$$282 \text{ g} - 304 \text{ g}$$

$$900 \text{ g} - y = 970,21 \text{ g (produto formado)}$$