

Tema 4 – Cristaloquímica dos silicatos versus resposta à flotação

Os elementos químicos mais abundantes na crosta terrestre encontram-se listados na Tabela 4.1, observando-se que a soma das contribuições relativas ao oxigênio (50%), silício (26%) e alumínio (8%) responde por 84% da composição total (Mason, 1971). Combinando-se os dois elementos mais abundantes, teremos o radical ortossilicato $[\text{SiO}_4]^{4-}$, que é formado por 4 átomos de oxigênio coordenados por 1 átomo de silício em um arranjo tetraédrico (Figura 4.1). Tal radical pode ocorrer na forma monomérica, mas também pode se polimerizar e, combinando-se com os cátions mais abundantes (Al, Fe, Ca, Na, K, Mg), formará a mais extensa família de minerais existente na Terra: os silicatos.

Tabela 4.1 – Os elementos químicos mais abundantes da crosta terrestre

| Elementos | % | Elementos | % |
|-----------|----|-----------|---|
| Oxigênio | 50 | Cálcio | 4 |
| Silício | 26 | Sódio | 3 |
| Alumínio | 8 | Potássio | 2 |
| Ferro | 5 | Magnésio | 2 |

Fonte: Mason (1971).

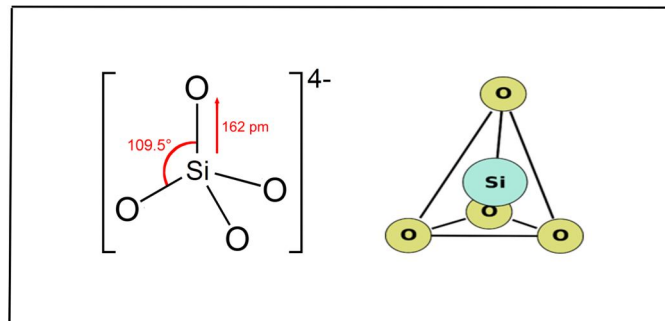


Figura 4.1 – Ilustração do ânion ortossilicato $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

A importância dos silicatos se comprova pela lista dos cinco mais abundantes minerais presentes nas rochas magmáticas: feldspatos (60%) > piroxênios + anfibólios (17%) > quartzo (12%) > micas (4%), conforme ilustra a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Lista dos cinco minerais mais abundantes nas rochas magmáticas.

| Minerais | Fórmula molecular geral |
|------------|--|
| Feldspatos | $(K,Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$ |
| Piroxênios | $(Mg,Fe^{2+},Ca,Na)(Fe^{3+},Al)(Si,Al)_2O_6$ |
| Anfibólios | $(Na,K,Ca,Fe^{2+},Fe^{3+},Mg,Al,Ti)_{16}[(Si,Al)_4O_{11}(OH)]_2$ |
| Quartzo | SiO_2 |
| Micas | $(K,Na,Ca)_2(Al,Mg,Fe,Li)_{4-6}(Si,Al)_8O_{20}(OH,F)_4$ |

Fonte: Leinz e Amaral (1975).

Devido a sua extensiva presença na crosta terrestre, os silicatos aparecem como minerais de ganga em quase todos os minérios, embora alguns deles também sejam minerais de minério, como nos exemplos apresentados na Tabela 4.3: gemas, minerais industriais, fonte para obtenção de alguns metais.

Tabela 4.3 – Algumas aplicações ou usos dos minerais da família dos silicatos.

| Aplicações/Usos | Minerais e seu uso |
|----------------------|--|
| Gemas | Esmeralda, turmalina, água marinha, ametista |
| Minerais industriais | Quartzo para semi-condutores e abrasivos Feldspato para fabricação de vidro Caulinita para carga de papel e tintas Montmorilonita como gel tixotrópico Argilas para cimento e cerâmica Talco para uso cosmético, lubrificante Pirofilita como lubrificante Moscovita como isolante elétrico |
| Metalurgia extrativa | Espodumênio e lepidolita de onde se extrai lítio Rodonita como fonte de manganês Willemita para obtenção de zinco Berilo como fonte do metal berílio Garnierita para extração de níquel |

Fonte: compilação realizada pelo autor.

4.1 Estrutura dos silicatos e sua resposta à flotação

Os silicatos são formados a partir do magma. À medida que este sofre resfriamento, diferentes espécies sofrem precipitação, segregando-se da massa líquida. Em temperaturas tão altas quanto 1.800°C, formam-se minerais como olivina e willemita; enquanto em temperaturas mais baixas (na faixa de 600°C) são formados quartzo e micas, conforme a temperatura de solidificação: olivina > piroxênio > anfibólio > mica > feldspato > quartzo. Durante o resfriamento, o magma fica progressivamente mais rico em sílica e mais viscoso, como resultado de uma contínua polimerização dos tetraedros SiO₄ na mesma sequência: tetraedros isolados (olivina) > tetraedros em cadeias simples (piroxênios) > cadeias duplas (anfibólios) > planos (micas) > estruturas tridimensionais (quartzo, feldspato) (Ernst, 1969). O comportamento de silicatos na flotação (Tabela 4.4) pode ser previsto em função de sua estrutura cristalina (Tabela 4.5). Partindo-se do monômero (tetraedro SiO₄) até polímeros com estrutura bi (micas) ou tridimensional (quartzo e feldspato), formam-se minerais com nível crescente de polimerização que influencia o seu comportamento frente ao processo de flotação.




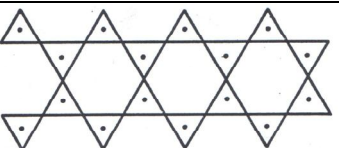
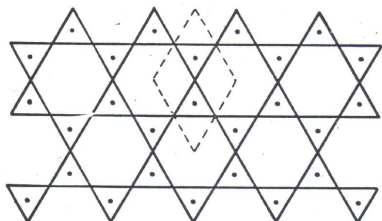

Tabela 4.4 – Subfamílias de silicatos e sua resposta à flotação.

| Subfamílias (*) | Resposta ao processo de flotação | |
|--|--------------------------------------|--------------------------------|
| | Flotação aniônica (ácidos graxos) | Flotação catiônica (aminas) |
| <i>Orthosilicates</i> | Boa | Medíocre (dependente do pH) |
| <i>Metasilicates (chain)</i> (piroxênios) | Pobre | Medíocre (dependente do pH) |
| <i>Metasilicates (chain)</i> (anfíbólios) | Nula | Boa (independe do pH) |
| <i>Layer silicates (sheet)</i> | Nula | Boa (independe do pH) |
| <i>Framework silicates</i> | Nula | Muito boa (independe do pH) |

Fonte: Adaptado de Manser (1975)

(*) Adotaram-se os nomes encontrados na literatura de flotação publicada em inglês. Os geólogos atribuem outros nomes, como: nesossilicatos (orthosilicates) ou filossilicatos (*sheet silicates*).

Tabela 4.5 – Divisão dos silicatos em subfamílias com base na sua estrutura.

| Subfamílias | Descrição da estrutura | Ilustração da polimerização |
|-------------------------------------|--|---|
| <i>Orthosilicates</i> | Tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$ independentes (não polimerizados) |  |
| <i>Ring silicates</i> | Tetraedros $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{-12}$ polimerizados de forma cíclica |  |
| <i>Chain silicates</i> (piroxênios) | Tetraedros $[\text{SiO}_3]_n^{-2n}$ polimerizados em cadeias lineares |  |
| <i>Chain silicates</i> (anfíbólios) | Tetraedros $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{-2n}$ polimerizados em duplas cadeias lineares |  |
| Sheet silicates | Tetraedros $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{-2n}$ polimerizados em planos |  |
| Framework silicates | Tetraedros $[(\text{SiO}_4)^4-]_n$ polimerizados em três dimensões |  |

Fonte: Compilação feita pelo autor com base nos trabalhos de Ernst (1969) e Manser (1975).

Define-se como Ponto Isolétrico (IEP) de um mineral o valor do pH em que o potencial zeta de suas partículas é zero. O IEP de um silicato vincula-o a uma subfamília, conforme ilustra a Figura 4.2. Nela se observa que os silicatos com mais alto grau de polimerização (*sheet e framework silicates*) são aqueles que exibem o IEP mais na faixa mais ácida ($\text{pH} < 2$). Os *ring silicates* e *chain silicates* exibem IEP na faixa de $2,5 < \text{pH} < 4,5$. Já os *orthosilicates* apresentam valores de IEP numa faixa de pH ($4 < \text{pH} < 6$) já próxima à dos óxidos. Assim, eles podem ser considerados como uma transição para a família dos óxidos.

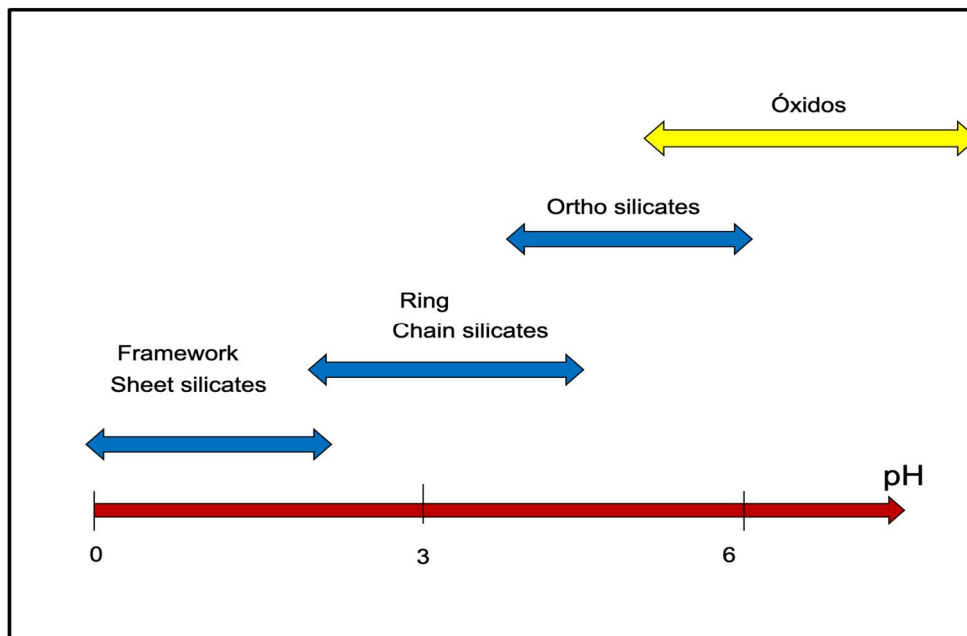


Figura 4.2 – Faixa de pH em que ocorre o IEP dos silicatos comparada à dos óxidos.

Fonte: compilação realizada pelo autor com base no trabalho de Manser (1975).

Na flotação catiônica, flutua-se o mineral de interesse numa faixa de pH abaixo daquele em que ocorre o seu IEP. Já na flotação aniônica (ácidos graxos), o coletor pode interagir com os minerais de duas maneiras:

- (a) Através de atração eletrostática, quando a flotação é executada em $\text{pH} < \text{IEP}$;
- (b) Através de interação química, quando os cátions presentes na superfície dos minerais reagem com o coletor.

Quando o engenheiro recebe a tarefa de desenvolver um processo para concentrar minerais e se vê diante de uma enorme assembleia de silicatos, este módulo da disciplina PMI 3809 auxilia o profissional a discernir os silicatos que apresentam tendência de flutuar (ou afundar) na presença de um determinado sistema de reagentes e pH. Vejamos como exemplo um granito (Figura 4.3) de onde se deseja extrair os feldspatos visando a seu uso na fabricação de vidro. Pela composição mineralógica, se vê que todos as espécies são silicatos muito

polimerizados: mica exibe polimerização bidimensional, enquanto quartzo e feldspatos exibem polimerização tridimensional. Tais espécies apresentam superfície com caráter ácido, refletindo no valor baixo do pH em que seu potencial zeta é nulo, ou seja, seu IEP (Isoelectric Point). Micas apresentam IEP em $\text{pH} < 1$, já quartzo e feldspato exibem IEP em $\text{pH} \approx 2$.

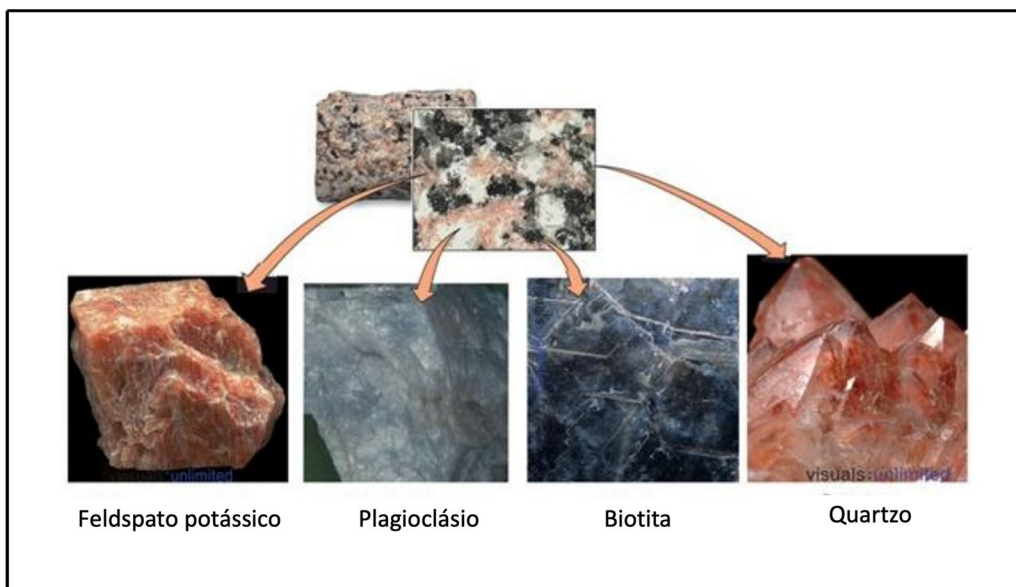


Figura 4.3 – Composição mineralógica de um granito.

Conhecendo-se o IEP da biotita ($\text{pH} \sim 0,8$), feldspato ($\text{pH} \sim 2$) e quartzo ($\text{pH} \sim 2$), sabe-se que em $\text{pH} = 2$ as partículas de quartzo e feldspato encontram-se com carga nula, enquanto as de biotita exibem carga negativa. Usando-se um coletor catiônico como a dodecilamina ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$) em $\text{pH} = 2$, as partículas de mica vão flutuar, enquanto as de quartzo e feldspato vão afundar, visto que os cátions coletores são atraídos pela superfície negativa da biotita, conforme ilustra rota de processo apresentada na Figura 4.4. Após remoção da biotita, adiciona-se Na_2SiF_6 à polpa. O ânion SiF_6^{2-} se adsorve seletivamente na superfície das partículas de feldspato, transformando seu potencial zeta de 0 mV para valores da ordem de -50mV. Após adquirir carga negativa pronunciada, as partículas de feldspato sofrerão adsorção do agente coletor dodecilamina ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$) e, com isto, apresentarão tendência a flotar. As partículas de quartzo, por não interagirem com o ânion SiF_6^{2-} , permanecem com carga nula e, por isto, não sofrerão adsorção do coletor e, conseqüentemente, vão afundar. Devido ao fato das partículas de feldspato somente vão flutuar devido à ação do ânion fluorsilicato (SiF_6^{2-}), o reagente Na_2SiF_6 é chamado de ativador.

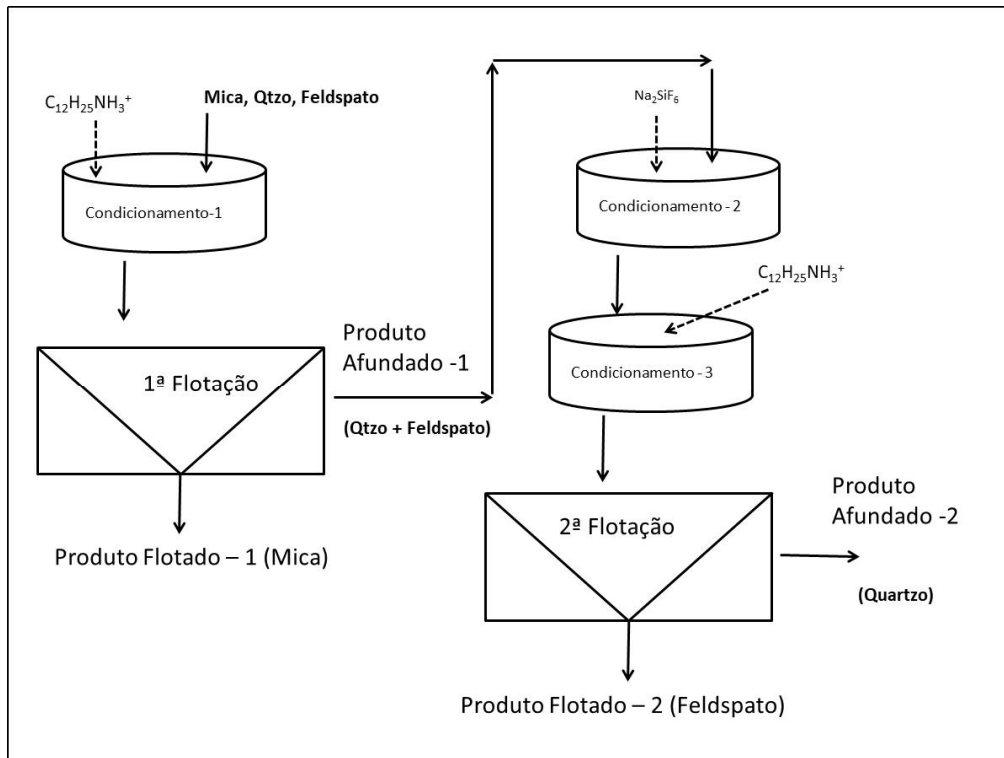


Figura 4.4 – Processo de flotação típico usado para concentrar feldspato a partir de granitos.

Coletores catiônicos interagem com os silicatos através de adsorção física (atração eletrostática). Todavia, coletores aniônicos podem interagir com os minerais através de adsorção química (principalmente) e eletrostática (pH abaixo do IEP). No que diz respeito a coletores aniônicos Patek (1934) mediu o ângulo de contato (θ) de vários silicatos na presença de altíssima dosagem de um coletor aniônico (oleato de sódio - 500mg/L) e de um agente espumante (terpeneol - 200 mg/L). Fragmentos dos silicatos foram polidos, imersos em meio aquoso (pH natural da água) contendo o coletor aniônico (500mg/L) mais espumante (200 mg/L) e então submetidos a medidas de θ através de um equipamento chamado de goniômetro. Com base no valor do ângulo de contato (Tabela 4.6), os minerais foram assim categorizados:

- Grupo 1 - minerais com muito alta repelência pela água ($\theta > 50^\circ$), indicando altíssima probabilidade de flotação. Se Patek tivesse executado ensaios de flotação, certamente a recuperação seria próxima de 100%;
- Grupo 2 – minerais com destacada repelência pela água ($40^\circ < \theta < 50^\circ$), sugerindo alta probabilidade de flotação (recuperação acima de 80%);
- Grupo 3 – minerais com baixa repelência pela água (θ inferindo provável recuperação mais baixa (<50%).

Quando agrupamos os silicatos em função do ângulo de contato (Grupo 1 x Grupo 2 x Grupo 3), tentando-se prever sua recuperação na flotação, tomamos o cuidado de falar de **probabilidade de flotação**, visto que a recuperação nesse processo depende não somente da “vontade” do mineral de repelir água e aderir a bolhas de ar (caracterizada pelo valor de θ), mas também das condições hidrodinâmicas oferecidas pelo equipamento onde será realizada a flotação: colisão entre bolhas e partículas, assim como a preservação (ou destruição) do agregado partícula/bolha após formado.

Verifica-se na Tabela 4.6 que os silicatos cuja estrutura é formada pelos tetraedros isolados (*orthosilicates*) concentram-se no Grupo 1 ($\theta > 50^\circ$). Piroxênios e tremolita (anfibólio), da subfamília *chain silicates*, foram classificados no Grupo 2 ($40^\circ < \theta < 50^\circ$). Os silicatos que exibem polimerização em planos (*sheet silicates* = micas) ou tridimensional (*framework silicates* = feldspato e quartzo) encontram-se predominantemente Grupo 3 ($\theta < 40^\circ$). Importante ressaltar que os feldspatos que aparecem no Grupo 2 (anortita e labradorita) exibem cálcio na sua superfície, favorecendo a interação química com o oleato de sódio, enquanto os demais feldspatos (presentes no Grupo 3) apresentam superfície que expõe sódio e potássio, cátions que interagem fracamente com o ânion coletor (oleato).

4.2 Conclusão

Silicatos podem ser agrupados em subfamílias de acordo com o grau de polimerização apresentado pelo tetraedro fundamental $[\text{SiO}_4]^{2-}$ existente em sua estrutura. Partículas de minerais cuja estrutura é polimerizada em duas (*sheet silicates*, como as micas) ou três dimensões (*framework silicates*, como quartzo e feldspato) exibem superfície com comportamento mais ácido do que as partículas de silicatos em cuja estrutura não ocorre polimerização. Esta tendência é corroborada pela faixa de IEP inerente a cada subfamília. Através de um racional que relaciona a estrutura dos silicatos com seu desempenho na flotação, o engenheiro pode prever o comportamento desses minerais dentro das condições de contorno colocadas por um processo específico, como natureza dos reagentes (flotação aniônica versus flotação catiônica) e pH do meio aquoso.

Tabela 4.6 – Ângulo de contato de silicatos agrupados em subfamílias.

| Grupo I | | Grupo II | | Grupo III | |
|-----------------|---------------|-------------------|----------------|------------------|----------------|
| Zircônia (56°) | Orthosilicate | Rodonita (49°) | Chain silicate | Biotita (34°) | Sheet silicate |
| Almandina (54°) | Orthosilicate | Augita (48°) | Chain silicate | Muscovita (31°) | Sheet silicate |
| Epidoto (53°) | Orthosilicate | Anortita (48°) | Framework | Albita (30°) | Framework |
| Titanita (52°) | Orthosilicate | Turmalina (47°) | Ring silicate | Nefelina (23°) | Framework |
| Cianita (51°) | Orthosilicate | Espodumênio (45°) | Chain silicate | Quartzo (21°) | Framework |
| Topázio (50°) | Orthosilicate | Tremolita (43°) | Chain silicate | Ortoclásio (20°) | Framework |
| Olivina (50°) | Orthosilicate | Labradorita (43°) | Framework | - | - |

Fonte: Compilação feita pelo autor com base no trabalho de Patek (1934).

Referências

1. Ernst, W.G. (1969) Minerais e rochas. Editora Edgard Blucher, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, pp.64-69.
2. Leinz, V.; Amaral, S.E. (1975) Geologia Geral. Companhia Editora Nacional, São Paulo, pp. 9-45.
3. Manser, R.M. (1975) Handbook of silicate flotation. Warren Springs Laboratory, Stevenage, 206p.
4. Mason, B.H. (1971) Princípios de Geoquímica. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, pp. 38-83.
5. Patek, J.M. (1934) Relative floatability of silicate minerals. AIMME, Publication no. 564.