

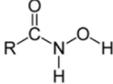
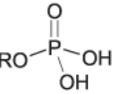
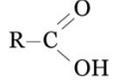
Tema 6 – Exemplos práticos de flotação aniônica de óxidos e silicatos

Este tema será desenvolvido através da discussão dos mecanismos que geram seletividade na flotação aniônica de hematita, magnetita, ilmenita e quartzo.

6.1 Flotação aniônica reversa de quartzo (e outros silicatos)

A flotação aniônica reversa de quartzo em meio básico ($\text{pH} > 8,5$) é utilizada em alguns lugares do mundo (China, Rússia) para concentrar minério de ferro. Deste modo, partículas de quartzo flutuam e são removidas através da espuma, sendo enviadas para barragens de rejeito. Partículas de óxidos de ferro (hematita, magnetita) afundam e constituem o produto concentrado. Na faixa de $\text{pH} > 8$ os principais coletores aniônicos (RCOO^- , RSO_3^- , RSO_4^- , RPO_4^-) se encontram plenamente ionizados, haja vista os valores de k_a mostrados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Fórmula molecular e constante de dissociação de coletores aniônicos.

Surfactantes aniônicos	Fórmula molecular do ácido	Constante de dissociação do ácido (k_a).
Alquil sulfonato	$\text{R-SO}_3\text{H}$	$10^{-1,5}$
Alquil sulfato	$\text{R-OSO}_3\text{H}$	$\sim 10^{-3}$ (*)
Alquil hidroxamato		$10^{-9,0}$
Alquil fosfato		$10^{-2,1}$
Alquil carboxilato (ácidos graxos)		$10^{-4,7}$

(*) Em $\text{pH}=3$, o ácido já se encontra completamente ionizado. Quando $\text{pH} < 3$, ROSO_3Na se dissocia, formando álcool (ROH) e HSO_4Na .

Fonte: compilação feita pelo autor com base nas informações providas por Leja (1982).

O valor da constante de dissociação do coletor aniônico (k_a) permite identificar as faixas de pH em que predominam as espécies não-iônicas e aniônicas. Por exemplo: como o ácido alquil sulfônico (RSO_3H) exibe constante de dissociação de $k_a=10^{-1,5}$, com base a Equação 6.1 se pode afirmar que as espécies RSO_3H e R-SO_3^- estão presentes em solução aquosa em igual concentração quando o $\text{pH}=1,5$. Todavia, para $\text{pH}>1,5$ a espécie aniônica (R-SO_3^-) será predominante, enquanto em $\text{pH}<1,5$ a espécie não-iônica será preponderante. Aplicando-se o princípio de Le Chatelier à Equação 6.1, pode-se concluir que, quanto mais alto o valor do pH (menor a concentração de H^+ em solução), mais alta será a concentração da espécie aniônica (RSO_3^-), visto que o equilíbrio químico será deslocado para a direita na Equação 6.1. O mesmo raciocínio pode ser aplicado aos demais surfactantes aniônicos apresentados na Tabela 6.1 (Fuerstenau et al, 1985).



As partículas de quartzo, por apresentarem IEP em $\text{pH}\approx 2$ (Figura 6.1), exibem potencial zeta também negativo em $\text{pH}>8,5$. Assim, as partículas de quartzo exibirão potencial zeta positivo quando $\text{pH}<2$, potencial zeta nulo em $\text{pH}=2$ e potencial zeta negativo em $\text{pH}>2$.

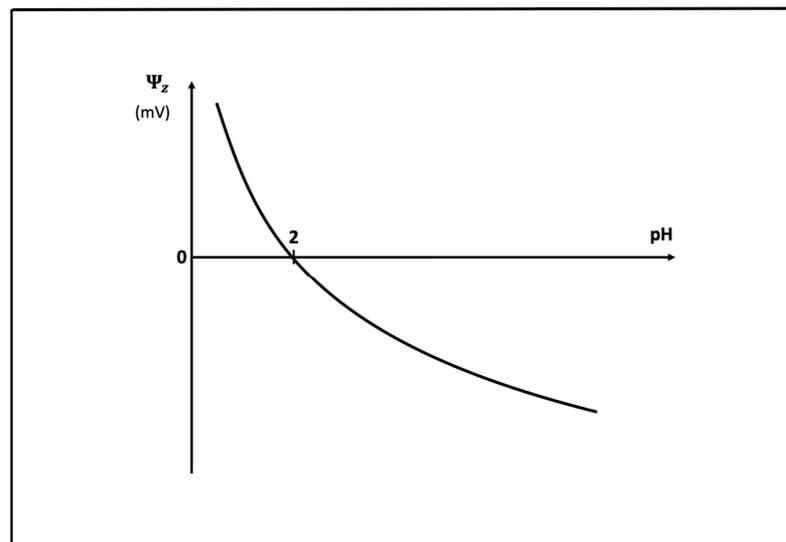


Figura 6.1 – Ilustração da variação do potencial zeta de partículas de quartzo em função do pH, enfatizando-se o IEP em $\text{pH}=2$.

Uma vez que a superfície do mineral e também o coletor (aniônico) exibem ambos carga negativa, o coletor será repellido da superfície das partículas de quartzo, impedindo sua adsorção na interface mineral/solução e, conseqüentemente, a flotação (Figura 6.2).

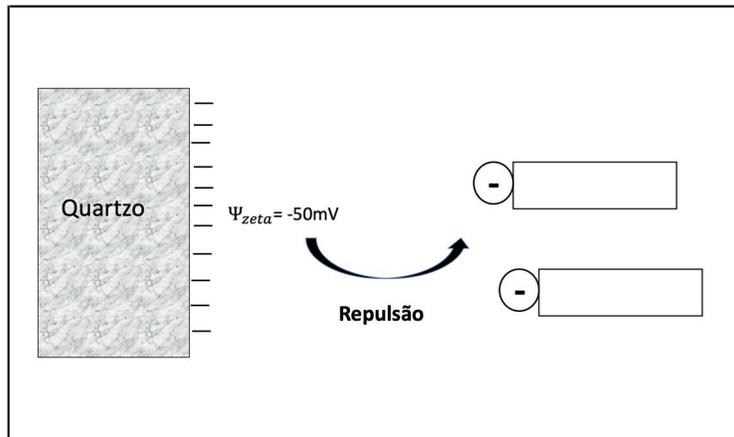


Figura 6.2 – Ilustração gráfica da carga negativa existente na interface quartzo/solução em meio básico e a repulsão que ocorre entre o coletor e a superfície do quartzo.

Para que ocorra adsorção de coletores aniônicos (RCOO^- , RSO_3^- , RSO_4^- , RPO_4^-) na interface quartzo/solução em meio básico, é necessário que o potencial zeta das partículas de quartzo seja modificado de negativo (-50mV) para positivo (+25mV) através da adsorção de cátions metálicos hidrolisados em tal interface. Assim, conforme ilustra a Figura 6.3, os ânions coletores serão atraídos para interface quartzo/solução.

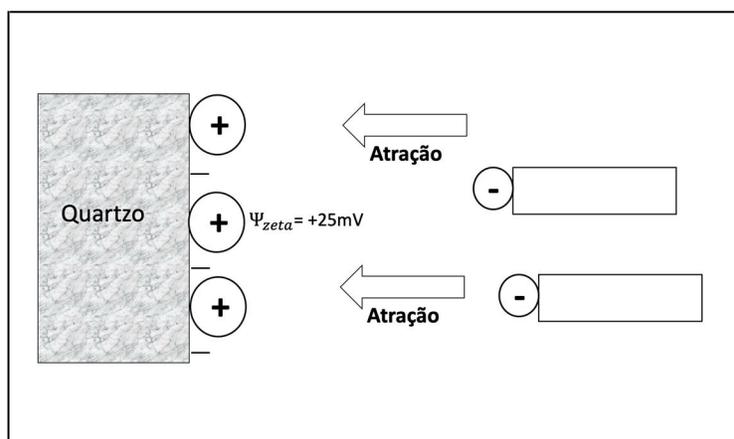


Figura 6.3 – Ilustração gráfica da carga positiva na interface quartzo/solução após adsorção de cátions metálicos hidrolisados e conseqüente atração entre o coletor e a interface.

Conforme se observa na Figura 6.3, a adição dos cátions metálicos hidrolisados ao sistema de flotação possibilitou a adsorção do coletor aniônico na superfície das partículas de quartzo e isto viabilizou a flotação de tal mineral. Se o cátion metálico é, por exemplo, o magnésio que foi adicionado ao sistema de flotação através do seu cloreto ($MgCl_2$), diz-se então que o cloreto de magnésio atuou como um agente **ativador**.

Quando o cloreto de magnésio ($MgCl_2$) é adicionado à polpa de flotação, ele vai liberar os íons Mg^{2+} e Cl^- através da reação de solubilização representada pela Equação 6.2. O ânion cloreto ficará em solução, enquanto o cátion Mg^{2+} vai se hidrolisar (Equação 6.3), isto é, reagir com os componentes da água que, neste caso, trata-se do ânion hidroxila (OH^-), que é oriundo da dissociação do solvente. O produto da reação é o cátion complexo $MgOH^+$ que poderá reagir com mais uma hidroxila (OH^-) para precipitar o hidróxido de magnésio (Equação 6.4). Com base na constante de equilíbrio de cada uma das três reações, é possível construir o diagrama de especiação do magnésio em função do pH (Figura 6.4).

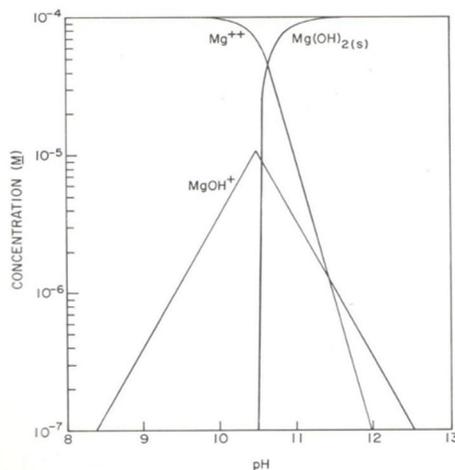


Figura 6.4 – Diagrama de especiação do magnésio em função do pH (concentração = 1×10^{-4} M)

Fonte: Fuerstenau et al, 1976.

Conforme se observa na Figura 6.4, na faixa $10 < \text{pH} < 11$, o cátion metálico hidrolisado MgOH^+ ocorre em sua máxima concentração. Tal cátion é muito importante para a flotação de óxidos e silicatos porque é capaz de formar pontes de hidrogênio com os átomos de oxigênio existentes na superfície das partículas dos minerais portadores de oxigênio (Figura 6.5).

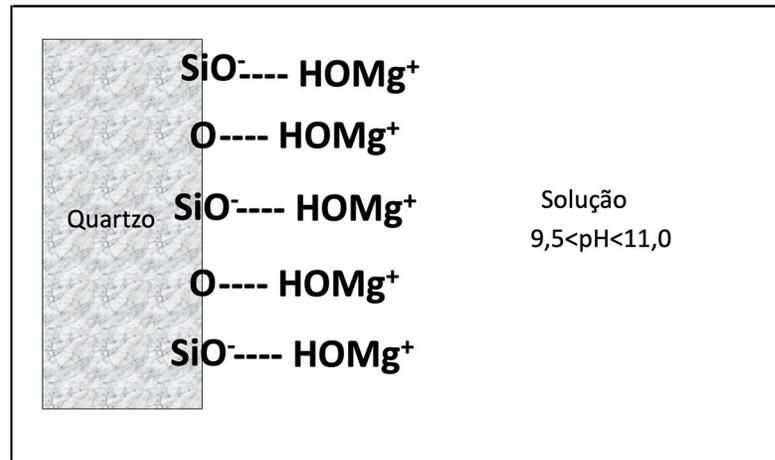


Figura 6.5 – Interação entre o cátion metálico hidrolisado MgOH^+ e átomos de oxigênio presentes na interface quartzo/solução em meio básico ($9,5 < \text{pH} < 11,0$). Pontes de hidrogênio representas por linha tracejada.

Conforme demonstra a Figura 6.6, a ancoragem do cátion MgOH^+ na interface quartzo/solução através da formação de pontes de hidrogênio é capaz de reverter o sinal do potencial zeta das partículas de quartzo de um valor muito negativo (-50mV na ausência de MgCl_2 e $9,5 < \text{pH} < 11,0$) para $+25\text{mV}$ (na presença de MgCl_2 e $9,5 < \text{pH} < 11,0$). Com isto, as partículas de quartzo que antes repeliam o ânion coletor, na presença de MgCl_2 e $9,5 < \text{pH} < 11,0$, vão atrair o coletor. Por isto o sal MgCl_2 é chamado de ativador.

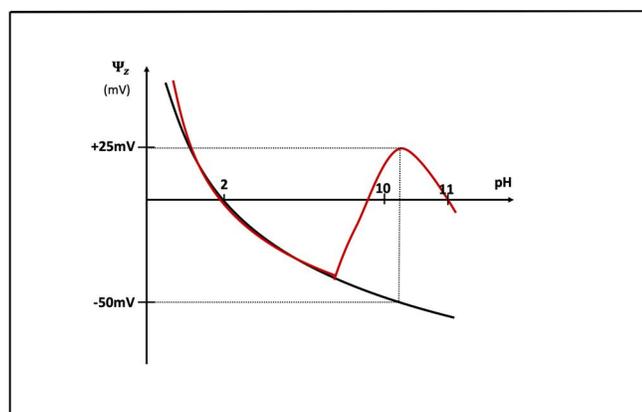


Figura 6.6 – Potencial zeta de partículas de quartzo em função do pH, na presença (linha vermelha) e ausência (linha preta) do sal MgCl_2 ($5 \times 10^{-4}\text{M}$).

Importante ressaltar que, se quiséssemos ativar o quartzo com PbCl_2 , por exemplo, teríamos que trabalhar na faixa de pH em que o chumbo forma a espécie PbOH^+ . Uma vez que tal cátion hidrolisado ocorre em sua máxima concentração na faixa de pH igual a $6 < \text{pH} < 10$ (Figura 6.7-A), nesta mesma faixa de pH o potencial zeta das partículas de quartzo seria positivo (Figura 6.7-B), atraindo os ânions coletores para a interface quartzo/solução e promovendo sua flotação (conforme mecanismo ilustrado na Figura 6.3).

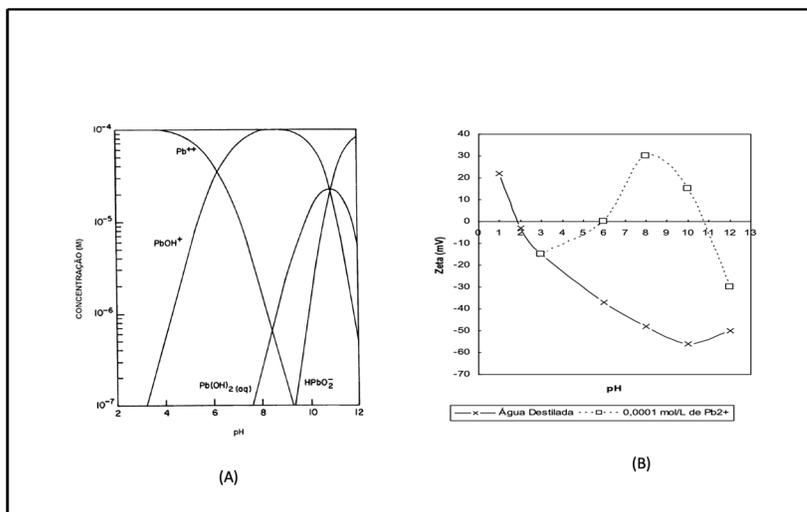


Figura 6.7 – (A) Diagrama de especiação do íon chumbo em função do pH da solução; (B) Potencial zeta de partículas de quartzo na ausência (linha contínua) presença (linha tracejada) de PbCl_2 ($1 \times 10^{-3} \text{M}$) (Fuersteanu e Palmer, 1976).

No Brasil existe abundância de água doce e com baixa dureza. Todavia, em outros lugares do mundo, a água disponível para se realizar a flotação é dura, isto é, exibe altas concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} . Nestes casos, a própria água da flotação já dispõe dos cátions ativadores, desde que o pH da solução seja acertado para a faixa $\text{pH} > 9,5$, visto que o magnésio começa a formar o complexo MgOH^+ nesta mesma faixa de pH.

No que diz respeito ao cálcio presente em solução, ele forma o complexo CaOH^+ em $\text{pH} > 11,5$. Por isto, acredita-se que a reversão do potencial zeta do quartzo e sua flotabilidade em $\text{pH} = 10$ com o ânion oleato (RCOO^-) na presença de cálcio $\{[\text{Ca}^{2+}] > 3 \times 10^{-4} \text{M}\}$ seja oriunda da precipitação do sal oleato de cálcio na superfície das partículas de quartzo. Observa-se na Figura 6.8 que a recuperação de quartzo aumenta à medida que se diminui o pCa da solução $\{\text{pCa} = -\log[\text{Ca}]\}$. Importante lembrar que: quanto mais baixo o pCa, mais alta é a concentração de cálcio em solução disponível para reagir quimicamente com o coletor e precipitar um colóide hidrofóbico na interface quartzo/solução (Fuersteanu et al, 1985).

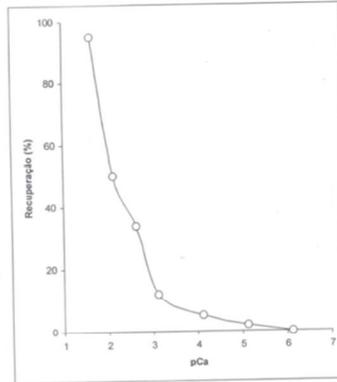


Figura 6.8 – Recuperação de quartzo em função do pCa em pH=10 (400g/t de oleato de sódio, 25°C)
 Fonte: Leal Filho (1999).

A água da flotação, mesmo sendo muito pouco dura durante sua captação em rios ou poços, pode se tornar mais dura em períodos de seca ou quando que entra em contato com minérios que contêm minerais semi-solúveis, principalmente os carbonatos (calcita, dolomita). Neste caso, a própria solubilidade desses minerais já é capaz de promover a ativação do quartzo e de outros silicatos. Isto é o que ilustra a Figura 6.9.

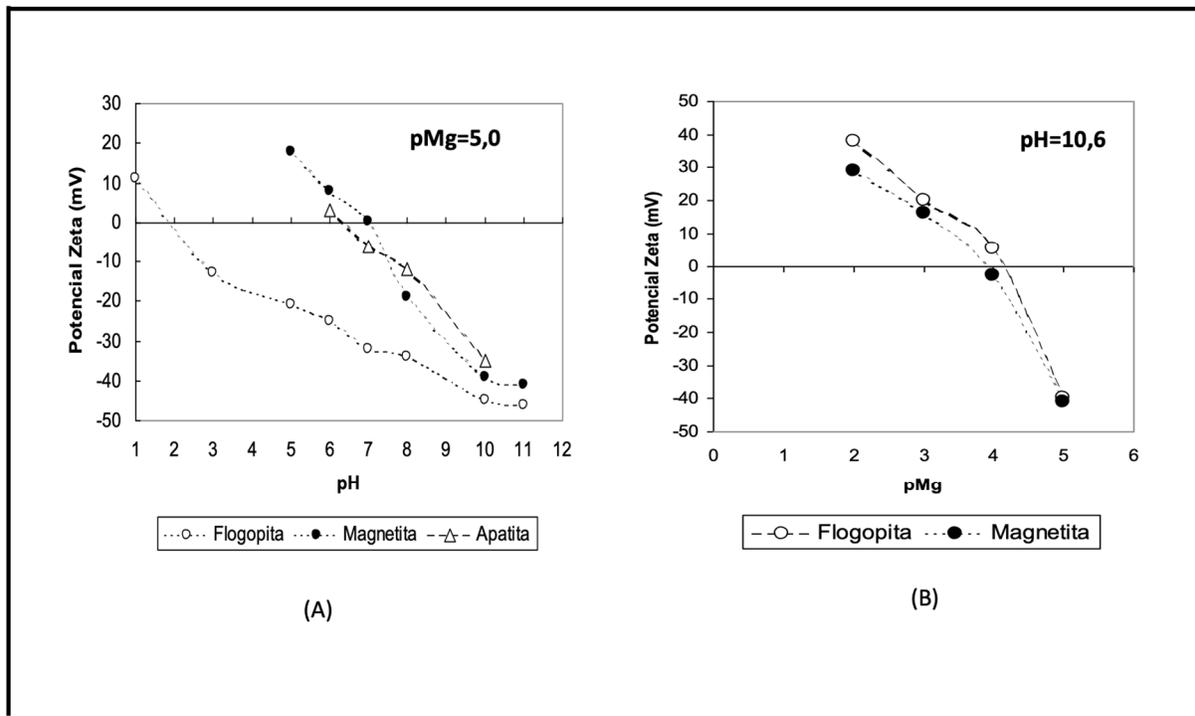


Figura 6.9 – Potencial zeta de flogopita, magnetita e apatita versus (A) pH e (B) pMg.
 (Concentração de NaCl = 1×10^{-3} M) (Leal Filho et al, 2002).

Observa-se na Figura 6.9 que a flogopita (silicato) e magnetita (óxido) sofrem adsorção de $MgOH^+$ em $pH=10,6$ e, com isto, sofrem modificação de sinal e magnitude do potencial zeta. Pelo mesmo mecanismo explicado para o mineral quartzo, este fenômeno é capaz de ativar a flotação aniônica de flogopita e magnetita com oleato de sódio (Figura 6.3). Importante também ressaltar que, se a flotação dos silicatos fosse catiônica, os cátions complexos do tipo $MgOH^+$ agiriam como depressores dos silicatos e não mais como ativadores.

Na flotação aniônica do quartzo em meio básico para concentrar minério de ferro, ao se adicionar o sal ativador ($MgCl_2$, por exemplo), os óxidos de ferro (magnetita e hematita) também serão ativados pelo $MgOH^+$, visto que as partículas de ambos os minerais exibem oxigênio em sua superfície para formar pontes de hidrogênio com o $MgOH^+$. Daí a necessidade de se utilizar um agente depressor. O agente depressor mais barato e eficiente para óxidos de ferro é o amido, que já foi abordado no Módulo 5. Então um fluxograma genérico típico para se concentrar minério de ferro através da flotação aniônica reversa de quartzo é exibido na Figura 6.10. É importante comentar que, dependendo da dureza da água local, ela já traz em sua composição os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} que ativarão a flotação de quartzo com oleato de sódio.

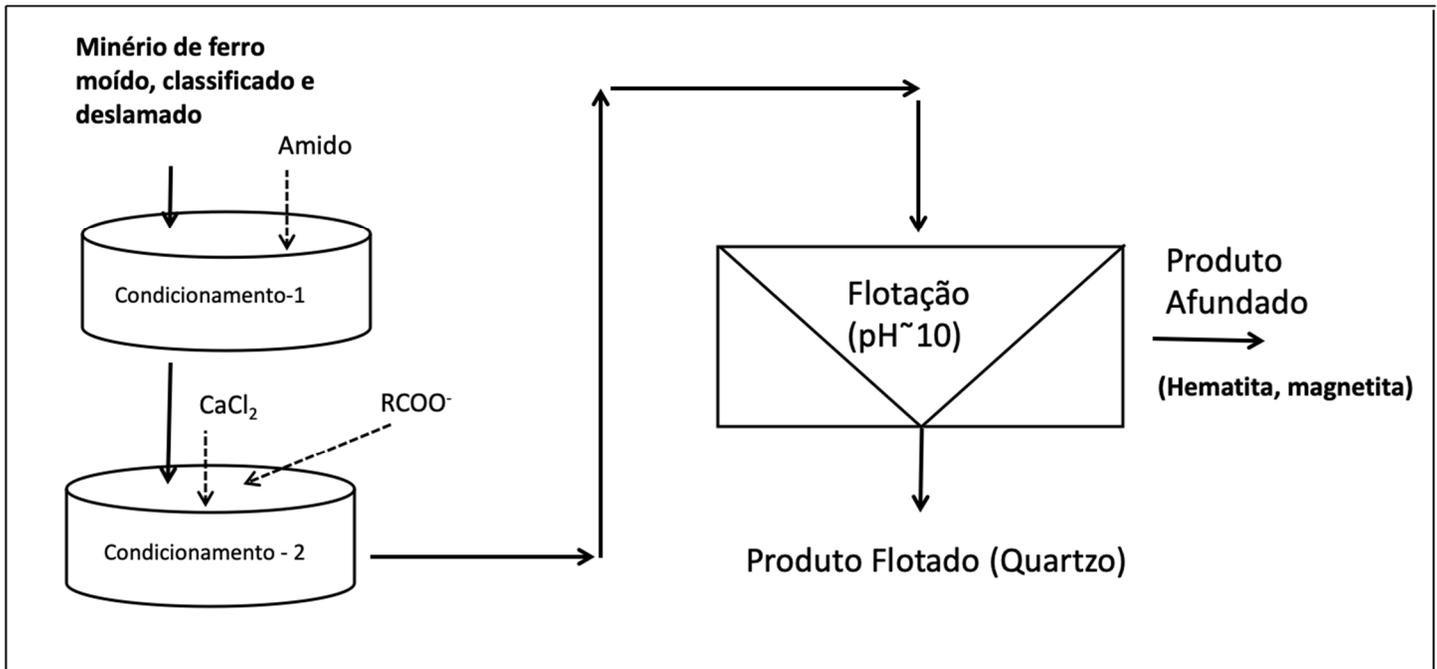


Figura 6.10 – Fluxograma típico de processo para concentração aniônica reversa de minério de ferro.

6.2 Flotação aniônica de hematita, magnetita e ilmenita

Os minerais hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e ilmenita (FeTiO_3), assim como a maioria dos minerais da família dos óxidos, exibem IEP na faixa de $6 < \text{pH} < 8$. Assim, eles sofrem adsorção do ânion coletor em duas diferentes situações: $\text{pH} < \text{IEP}$ versus $\text{pH} > \text{IEP}$. Embora apresentada no contexto dos óxidos de ferro e titânio, esta regra vale para todos os óxidos.

Em meio ácido ($\text{pH} < \text{IEP}$), as partículas dos óxidos (hematita, magnetita, ilmenita) se encontram positivamente carregadas (potencial zeta positivo) e, por isto, podem sofrer adsorção de coletores do tipo alquil sulfato (RSO_4^-) ou alquil sulfonato (RSO_3^-) através de interação eletrostática (Figura 6.11).

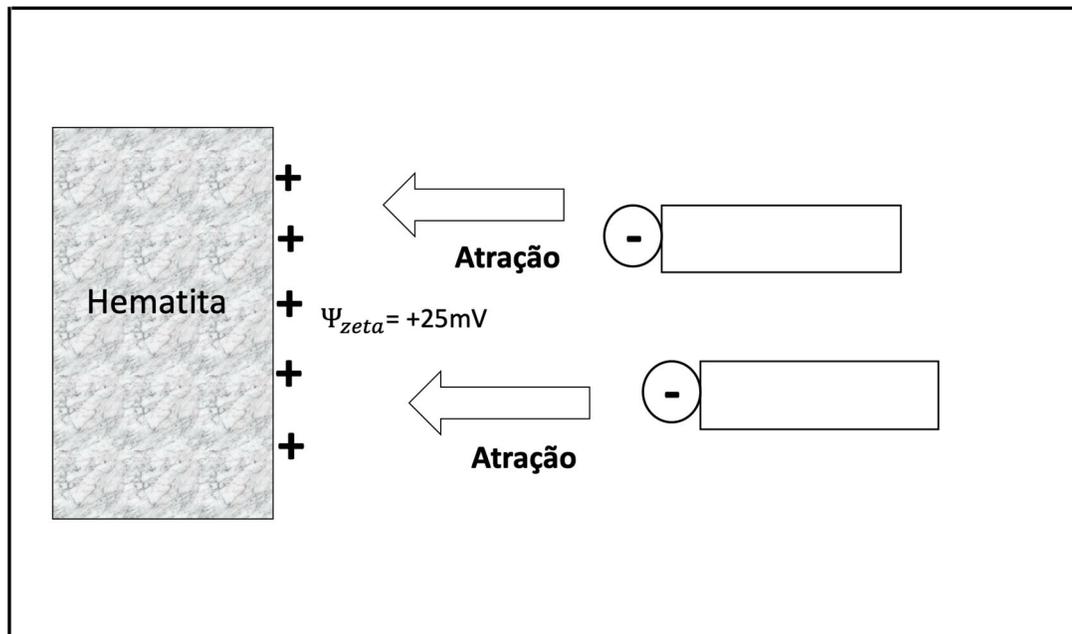


Figura 6.11- Ilustração da carga positiva existente na superfície dos óxidos quando $\text{pH} < \text{IEP}$ e a consequente atração eletrostática entre a superfície dos óxidos e os ânions coletores.

Atração eletrostática entre os ânions coletores e a superfície dos minerais positivamente carregada favorece a adsorção e, conseqüentemente, a flotação dos óxidos. Os minerais de ganga, normalmente os silicatos, se forem do tipo *sheet silicates* (micas) ou *framework silicates* (feldspato, quartzo), por apresentarem IEP numa faixa muito ácida ($\text{pH} < 2$), suas superfícies vão repelir os ânions coletores se a flotação for executada em $\text{pH} > 2$. Todavia, se os silicatos apresentarem IEP muito próximo ao dos óxidos (*orthosilicates*), suas partículas poderão interagir com os coletores aniônicos e favorecer sua flotação. Por isto, será necessário adicionar um depressor, como silicato de sódio. Um fluxograma genérico de processo para se concentrar um

minério de caulim (IEP da caulinita ocorre em $\text{pH} \sim 3$) através da flotação aniônica reversa da hematita (IEP em $\text{pH} = 6,5$) e ilmenita (IEP em $\text{pH} = 7$) é mostrado na Figura 6.12. Devido ao fato do pH da flotação ocorrer em $\text{pH} = 4$, as partículas de caulinita encontram-se negativamente carregadas e vão repelir o coletor aniônico (alquil sulfonato), enquanto as partículas de hematita e ilmenita, por se encontrarem positivamente carregadas, vão atrair os ânions coletores para sua superfície. Após adsorção do coletor aniônico na superfície dos minerais de ganga, eles serão flutuados.

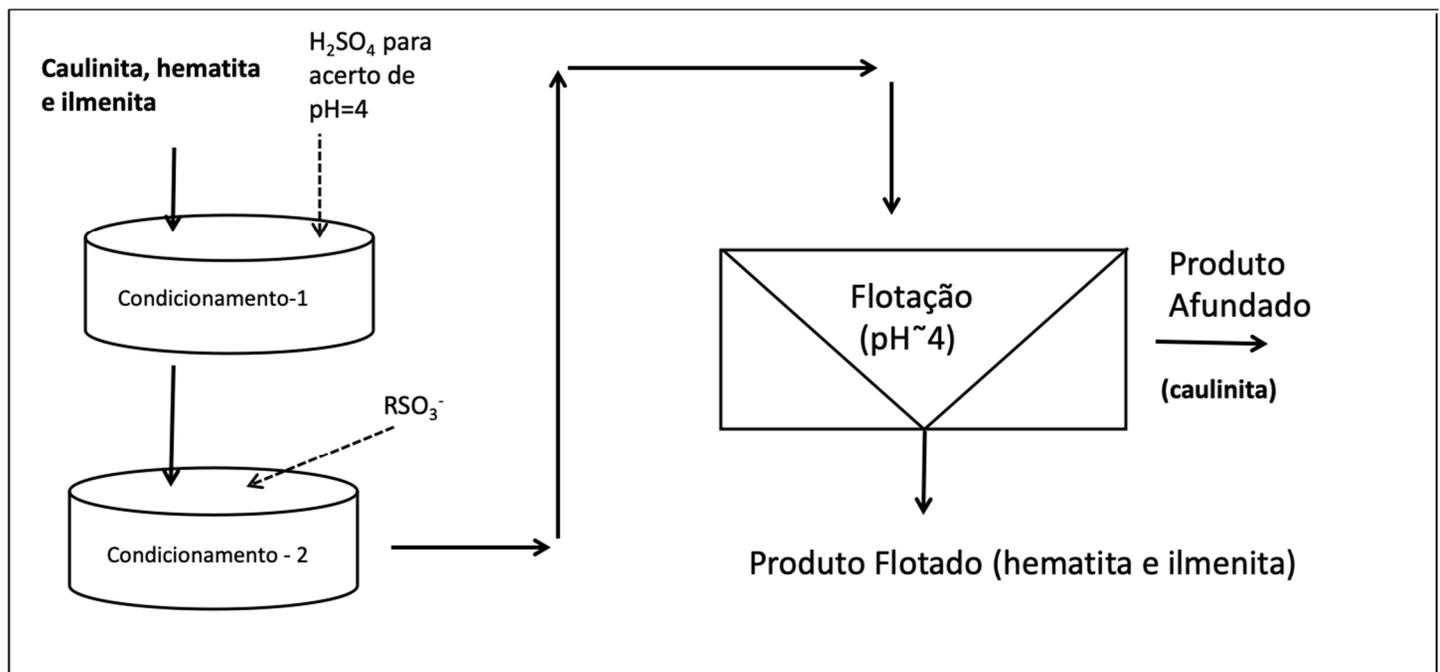


Figura 6.12 – Fluxograma de processo para purificar de minério de caulim através de flotação aniônica reversa dos óxidos de ferro em $\text{pH} = 4$ com alquil sulfonato.

Em meio básico ($\text{pH} > \text{IEP}$), os minerais da família dos óxidos podem sofrer adsorção de ácidos graxos (RCOO^-) ou hidroxamato [$\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{NO}^-$] através de interação de natureza química entre o ânion coletor e o cátion Fe^{2+} ou Fe^{3+} existente na superfície dos minerais. Mesmo que esta esteja negativamente carregada, a afinidade química do ânion coletor pelos cátions metálicos presentes na superfície dos óxidos é mais que suficiente para propiciar a adsorção do coletor aniônico na interface mineral/solução.

A extensão da reação química entre o ânion coletor (oleato) e o cátion da superfície mineral (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) pode ser avaliada através do produto de solubilidade do produto formado (Equação 6.5), que constitui um sal hidrofóbico, como o oleato férrico ou oleato ferroso. Os valores do produto de solubilidade do oleato férrico, oleato ferroso versus hidróxido férrico e hidróxido ferroso são apresentados na Tabela 6.2.



Tabela 6.2 – Produto de solubilidade de oleato férrico e oleato ferroso versus hidróxido férrico e ferroso.

Ânions	Produto de solubilidade do composto	
	Fe ²⁺	Fe ³⁺
Oleato (RCOO ⁻)	10 ^{-15,4}	10 ^{-34,2}
Hidroxila (OH ⁻)	10 ^{-14,8}	10 ^{-37,0}

Fonte: Du Rietz,

Comparando-se o produto de solubilidade do oleato ferroso com o do hidróxido ferroso, vemos que seus valores são muito próximos a 10⁻¹⁵. Isto significa que o cátion Fe²⁺ tem tendência de interagir tanto com o ânion coletor RCOO⁻ para formar o oleato ferroso como interagir com o ânion OH⁻ para produzir o hidróxido ferroso. A formação do oleato ferroso na superfície do mineral vai promover sua flotação, enquanto a formação do hidróxido ferroso na superfície do mineral vai promover sua depressão. Por isto, não se deve realizar a flotação em meio excessivamente básico. Comportamento ainda mais crítico exhibe o cátion Fe³⁺, visto que o produto de solubilidade do hidróxido férrico (10^{-37,0}) é 630 vezes mais insolúvel do que o oleato férrico. Este comportamento indica que a flotação de hematita com oleato em pH muito acima de 10 sofrerá queda de recuperação devido à precipitação do hidróxido férrico na superfície das suas partículas em detrimento do oleato férrico.

No caso da ilmenita (FeTiO₃), o cátion Ti⁺⁴, que coordena átomos de oxigênio para formar o ânion titanato TiO₃²⁻, terá menos disponibilidade para interagir quimicamente com o ânion coletor e formar um sal hidrofóbico. Esta tarefa cabe principalmente ao cátion Fe²⁺.

Um fluxograma genérico de processo para a flotação aniônica direta de óxidos de ferro visando à sua separação de silicatos é exposto na 6.13. Importante ressaltar que, no caso da Figura 6.13, se a água da flotação contiver cátions capazes de ativar os minerais de ganga portadores de oxigênio (silicatos), será necessário adicionar algum reagente (acetato de sódio, oxalato de sódio) para precipitar tais cátions antes de se adicionar o

coletor ao sistema. Outra possibilidade seria a de se adicionar um depressor (como silicato de sódio) para deprimir os silicatos.

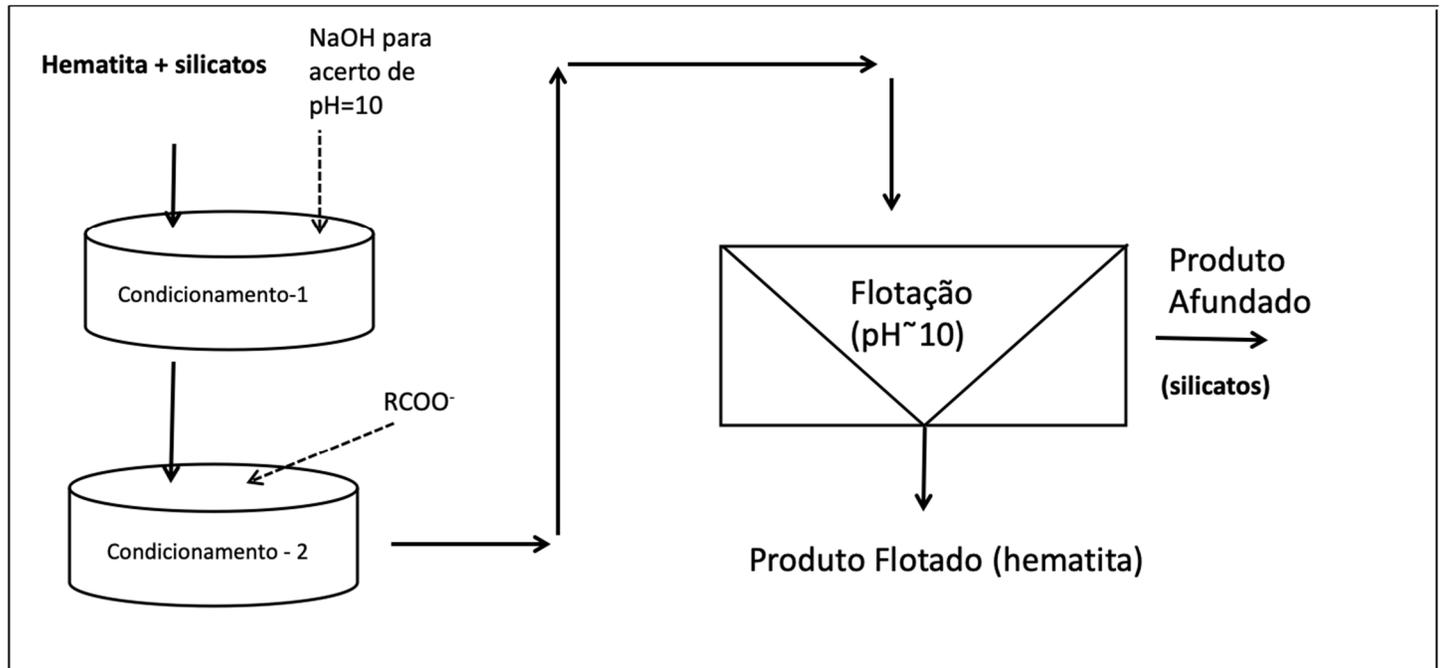


Figura 6.13 - Fluxograma de concentração de hematita através de flotação aniônica direta em meio básico.

Referências

Du Rietz, C. (1975) Chemisorption of collectors in flotation. **Proceedings of the International Mineral Processing Congress**, 11th, Istituto di Arte Mineraria, Cagliari, p.27-9.

Fuerstenau, M.C.; Palmer, B.R. (1976) Anionic flotation of oxides and silicates. **Flotation A. M.Gaudin Memorial**, Fuerstenau, M.C. (editor), AIME, New York, p148.

Fuerstenau, M.C.; Miller, J.D.; Kuhn, M.C. (1985) **Chemistry of flotation**. SME, New York, 177p.

Leal Filho, L.S.; Assis, S.M.; Barros, L.A.F.; Peres, A.E.C. (2002) Activation and depression of silicates during the anionic flotation of igneous apatites. In: Zhang, P.; El-Shall, H.; Somansundaran, P.; Stana, R. **Beneficiation of Phosphates – Fundamentals and technology**, SME, Littleton. pp. 55-65.

Leja, J. (1982) **Surface chemistry of froth flotation**. Plenum Press, New York, 758p.