

O EMPREGO DO SILICATO DE SÓDIO COMO DISPERSANTE/DEPRESSOR NA INDÚSTRIA MINERAL

G. M. Lopes ¹, A. E. C. Peres ², C. A. Pereira ³, L. M. Antônio ²

¹Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas– CPGEM - Avenida Presidente Antônio Carlos, 6627 - Escola de Engenharia –Bloco 2 – sala2230 – Campus da UFMG - Pampulha CEP.: 31270-901 – Belo Horizonte – MG. e-mail: gil1203@gmail.com

²Departamento de Engenharia Metalúrgica - Avenida Presidente Antônio Carlos, 6627 - Escola de Engenharia –Bloco 2 – sala2233 – Campus da UFMG – Pampulha-CEP.: 31270-901 – Belo Horizonte – MG

e-mail: aecperes@demet.ufmg.br

³Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto Morro do Cruzeiro, s/n, Departamento de Engenharia de Minas, Bauxita, Ouro Preto, MG, 35.400-000. e-mail: pereira@demin.ufop.br

RESUMO

A família de reagentes designados sob o nome “silicato de sódio” é amplamente usada na dispersão/depressão de minerais silicáticos. As soluções e reagentes comerciais fabricados sob o nome silicato de sódio incluem uma ampla variedade de reagentes com diferentes proporções $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, que é conhecido como módulo. Na maioria dos produtos comerciais, as informações sobre a natureza das espécies químicas presentes, o grau de pureza, o módulo e a perda ao fogo não são informadas. Os mecanismos de ação do silicato de sódio sobre as superfícies minerais não são conhecidos. Na presença de água, o silicato de sódio pode sofrer uma série de reações, desde hidrólise até oligomerização, e a extensão dessas reações depende do pH, da dosagem aplicada e, sobretudo, do módulo do silicato. As espécies silicáticas formadas pela hidrólise possuem carga negativa e são responsáveis por manter a hidrofobicidade da superfície mineral e, conseqüentemente, dispersar/deprimir esses minerais nos sistemas de flotação.

PALAVRAS-CHAVE: silicato de sódio, dispersante, depressor, flotação.

1. INTRODUÇÃO

“Silicato de sódio”, em inglês, *water glass*, é o nome genérico de diversas soluções comerciais de silicato de sódio com diferentes proporções $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Este artigo trata da química aquática do silicato de sódio, evidenciando as espécies químicas formadas e relacionando-as ao efeito dispersante/depressor desse reagente nos sistemas de flotação.

O controle da densidade de cargas nas várias interfaces sólido-líquido existentes no processamento mineral é feito através da adição de aditivos ionizados, na maioria das vezes, polivalentes. Entre os aditivos inorgânicos mais usados, o silicato de sódio tem papel de destaque. Os termos silicato de sódio e de potássio referem-se, respectivamente, às famílias completas dos reagentes químicos que são constituídos, principalmente, de dióxido de silício (SiO_2) e óxido de sódio (Na_2O) ou potássio (K_2O) em diferentes proporções. Os silicatos de sódio e potássio são sintetizados, respectivamente, pela fusão alcalina de quartzo com barrilha (Na_2CO_3) ou com carbonato de potássio (K_2CO_3) (Rao, 2004).

Os materiais solúveis designados pelo nome “silicato de sódio” são amplamente usados em flotação com finalidade de deslamagem, depressão seletiva e controle de corrosão (Falcone Jr., 1982). O silicato de sódio tem uso tão difundido na indústria mineral devido a seu baixo custo e é, geralmente, adicionado no estágio de moagem, onde há bom contato com as novas superfícies minerais formadas (Krishnan e Iwasaki, 1984). De acordo com Vail (1952), existem 29 produtos líquidos manufaturados sob o nome de silicato de sódio com densidades variando de 1,318 a 1,871, com as proporções de SiO_2 e Na_2O variando de 1,6 a 3,75 (essa proporção é conhecida como módulo do silicato de sódio, m) e viscosidades acima de $0,5 \times 10^6$ poise.

1.1 Química do silicato de sódio em solução

Na presença de água, o silicato de sódio sofre uma série de reações químicas responsáveis pela formação das espécies de ação depressora e/ou dispersante. O mecanismo proposto para a formação dessas espécies nas suspensões de silicato de sódio foi baseado em interações químicas com as superfícies de hidróxidos, silicatos, carbonatos e outras dispersões minerais (Kozun *et al.*, 1999).

O silicato de sódio se dissolve em água pela combinação de dois mecanismos principais: a troca de íons e a quebra das ligações na molécula de SiO_2 devido ao ataque do íon OH^- , introduzindo espécies altamente complexas em solução. As soluções comerciais de silicato de sódio contêm cerca de 25% de SiO_2 em peso e uma ampla distribuição de espécies silicatadas poliméricas. Em soluções com concentração menor, as espécies predominantes são monômeros, dímeros de cadeia curta e pequenas estruturas aromáticas. À medida que a concentração da solução aumenta, os silicatos poliméricos aumentam sua complexidade, chegando a formar ânions silicatados coloidais (Falcone Jr., 1982). O tipo, distribuição e tamanho desses íons e micelas dependem da proporção $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (m), concentração da solução, pH e temperatura. Existe um equilíbrio dinâmico que governa a formação das espécies silicatadas bem como dos agregados, que são de natureza metaestável (Krishnan e Iwasaki, 1984). Ainda não se sabe qual espécie é responsável pelo efeito depressor do silicato de sódio: a sílica coloidal ou o ânion silicatado. Se a sílica coloidal for a espécie adsorvente, então o mecanismo de adsorção seria a atração eletrostática entre o colóide e a superfície mineral. Por outro lado, se for o ânion silicato o responsável pela depressão, a adsorção pode ser de natureza química ou física (Fuerstenau *et al.*, 1968).

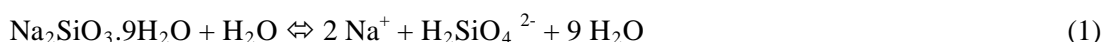
Segundo Fuerstenau *et al.*, (1968), a calcita é totalmente deprimida na presença de uma solução 5×10^{-4} M de silicato de sódio ($m=1,6$). Não haveria sílica coloidal nesse sistema e a depressão foi atribuída à adsorção do ânion silicato. A justificativa para a ocorrência de adsorção química é que a depressão é efetiva em $\text{pH}=12$, onde a superfície da calcita está carregada negativamente (ponto de carga zero, $\text{pcz}=10,8$). À medida que m aumenta, aumenta a proporção de sílica coloidal e o efeito depressor passa a ser observado em pH mais baixo, sugerindo que, nessa condição, a sílica coloidal seja responsável pela ação depressora.

O mecanismo pelo qual ocorrem essas reações ainda não está esclarecido. Titulações potenciométricas conduzidas por Lageström (1959) e Ingri (1959) levam a sugerir que os componentes do silicato de sódio em solução são:

- espécies monoméricas: $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ e $[\text{SiO}_2(\text{OH})_4]^{4-}$;
- espécies diméricas: $[\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4]^{2-}$;
- espécies tetraméricas: $[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4]^{4-}$.

A primeira espécie monomérica formada é o ânion $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. O pka deste monômero do ácido silícico é $9,91 \pm 0,04$, enquanto que o pka do grupo silanol presente nas espécies silicáticas altamente polimerizadas está próximo de 6,5. A acidez do grupo silanol aumenta com o grau de polimerização (Falcone Jr., 1982).

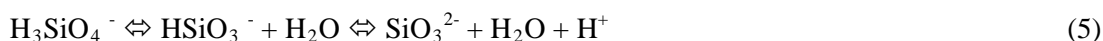
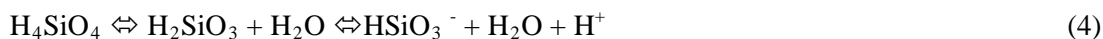
A dissociação do metassilicato de sódio ($m=1$) foi sugerida por Greenburg e Sinclair apud Shin e Choi (1985):



Devido às baixas constantes de ionização do ácido silícico, a maior parte dos íons $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, em soluções diluídas, sofre hidrólise em duas etapas:



A dissociação de H_3SiO_4^- e H_4SiO_4 foi sugerida por Gemlin apud Shin e Choi (1985) segundo as reações:



Entre pH 6 e 11, as soluções de metassilicato de sódio contém mais HSiO_3^- e H_2SiO_3 do que SiO_3^{2-} . A proporção de moléculas de H_2SiO_3 não depende do pH. A proporção de íons HSiO_3^- é maior em soluções de pH mais elevado.

Na figura 1, observa-se que o H_4SiO_4 predomina na faixa ácida do pH e o equilíbrio com H_3SiO_4^- ocorre à pH 9,6 (pKa1). A presença de $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ torna-se significativa a partir de pH11 e o equilíbrio com H_3SiO_4^- ocorre em pH próximo à 14 (pKa2).

O principal parâmetro que controla a cinética da polimerização de sílica é o pH. A taxa mínima de polimerização é obtida a pH 2. Essa taxa aumenta em duas vezes sua magnitude quando em $3 < \text{pH} < 5$ e, mais duas vezes, em $6 < \text{pH} < 9$. Para situações em que $\text{pH} < 2$, a polimerização do ácido silícico é uma reação de segunda ordem e, conseqüentemente, a velocidade da reação aumenta rapidamente com o aumento da concentração do ácido silícico. Por exemplo, a pH 7, uma solução de ácido silícico a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ forma gel em apenas cinco minutos à temperatura ambiente. No entanto, uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, nas mesmas condições, não apresenta a formação de gel após muitas horas,

se não houver elevação da temperatura, que pode acelerar o processo de polimerização (Coradin e Lopez, 2003 apud Figueiredo, 2007).

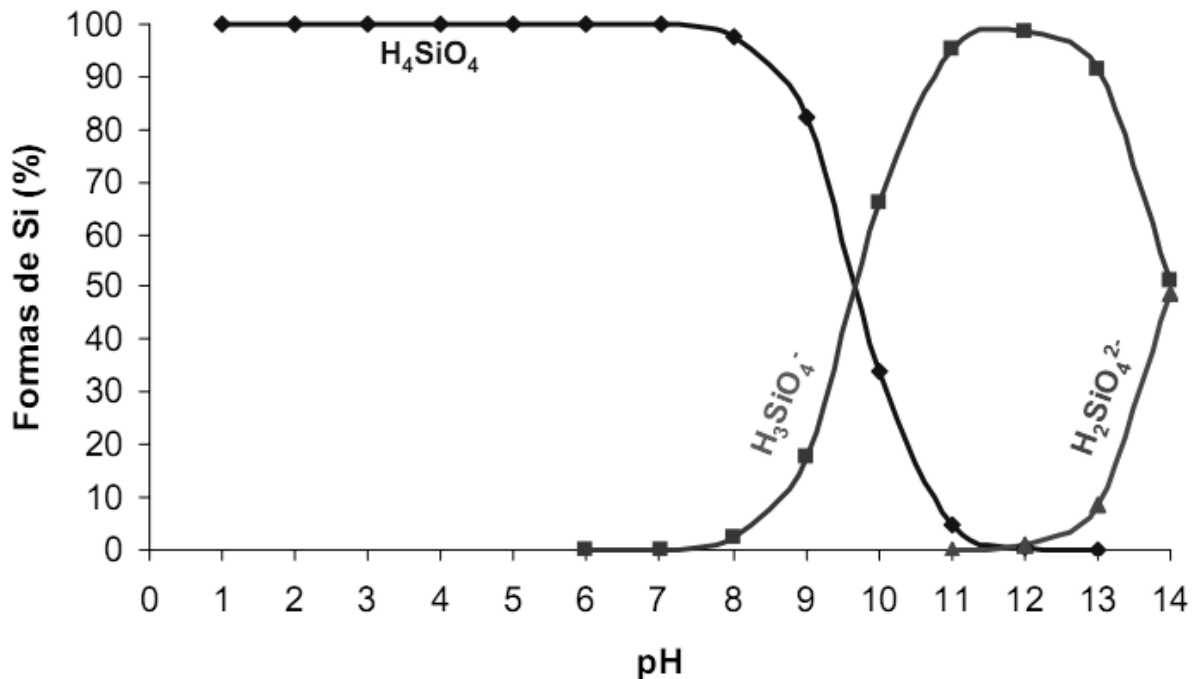


Figura 1: Diagrama de proporção das espécies silicatadas em função do pH (Figueiredo, 2007).

Klassen e Mokrousov (1963) sugerem que o ácido silícico é a forma ativa do silicato:

- a ação depressora do silicato de sódio aumenta com o aumento do módulo, resultando em maior quantidade de ácido silícico em solução;
- todos os métodos para aumentar os efeitos depressores do silicato de sódio conduzem a um aumento na concentração de sílica gel em solução;
- quando o limite de estabilidade do sistema é excedido, ocorre a coagulação do ácido silícico coloidal e o efeito depressor cessa.

2. INFLUÊNCIA DO SILICATO DE SÓDIO NAS SUPERFÍCIES MINERAIS

As interações entre as espécies produzidas pela dissolução do silicato de sódio no meio aquoso geram uma solução alcalina e são seguidas do processo de hidratação, interações químicas, adsorção, dispersão e agregação das partículas polidispersas. Sabe-se que a adição de um álcali em solução aquosa conduz a adsorção de OH⁻ sobre as partículas de silicato, conferindo-as uma carga superficial mais negativa e, conseqüentemente, aumentando a repulsão eletrostática entre as mesmas. Esse mecanismo permite duas conclusões contraditórias. Primeiramente, apenas soluções diluídas de silicato com baixo módulo estão totalmente hidrolizadas, enquanto que silicatos com módulo mais elevado ($m=3-4$), são mais estáveis frente à hidrólise. O segundo argumento considera que a formação do ácido silícico e subsequente adsorção dos íons sódio nas partículas é adequado apenas em soluções de silicato com alto módulo (Kovzun et al., 1999).

O silicato de sódio influencia o potencial zeta de quartzo na presença de íons metálicos hidrolizáveis e a extensão desse efeito está relacionada à proporção de silicato e pH da solução. Um estudo feito por Aveston (1965) indicou que, além das espécies anteriormente mencionadas, formam-se agregados poliméricos polivalentes, especialmente quando a proporção OH⁻ por átomo de Si está

entre 0,5-1,0. A existência desses agregados polivalentes de ácido silícico (micelas de sílica) foi sugerida por Klassen e Mokrousov (1963). Contudo, até o momento, sua estrutura é apenas especulada, mas sabe-se que são espécies altamente carregadas. Está evidente que a presença dessas espécies altamente carregadas poderia afetar todas as superfícies sólidas com carga oposta, conduzindo a uma rápida reversão do potencial zeta. Cada monômero tetravalente e espécies tetraméricas possuem atividade suficientemente alta para reverter a carga de sólidos com potencial zeta positivo. Os agregados polivalentes, polímeros, estão presentes, sobretudo, em soluções mais concentradas, que são menos hidrolizadas.

Segundo Krishnan e Iwasaki (1984), quartzo e goethita estão bem dispersos em polpa alcalina devido à sua carga superficial muito negativa. A adição de Ca^{2+} torna o potencial zeta ainda mais negativo, indicando forte interação deste cátion com as superfícies minerais. A introdução do silicato de sódio ($m=3,22$) na suspensão resulta na rápida precipitação do silicato de cálcio na superfície mineral. Essa cobertura aumenta a natureza hidrofílica dos precipitados. A carga negativa dos precipitados aumenta através da adsorção de agregados coloidais presentes em soluções concentradas de silicato de sódio. A espessura da cobertura altamente carregada negativamente precipitada sobre a superfície da goethita previne a adsorção de amido sobre o mineral, causando a dispersão da partículas devido à combinação dos efeitos de carga e estabilização estérica. Em soluções de silicato de sódio concentradas, especialmente acima de 600 ppm de SiO_2 , os agregados silicatados coloidais estão presentes em solução e devido às forças de repulsão eletrostática, não adsorvem no quartzo.

Na figura 2, nota-se que o silicato de sódio reverte o potencial zeta da hematita na presença de oleato de sódio em $\text{pH} \approx 3,8$ e torna o potencial zeta ainda mais negativo na faixa de pH entre 3,5 e 12 quando comparado ao potencial zeta da hematita em água destilada (Lopes, 2009).

Na figura 3, nota-se que o silicato de sódio não deixa o potencial zeta do quartzo mais negativo, ilustrando a falta de afinidade entre o mineral e o reagente já que ambos estariam carregados negativamente em pH acima de 2 (Lopes, 2009).

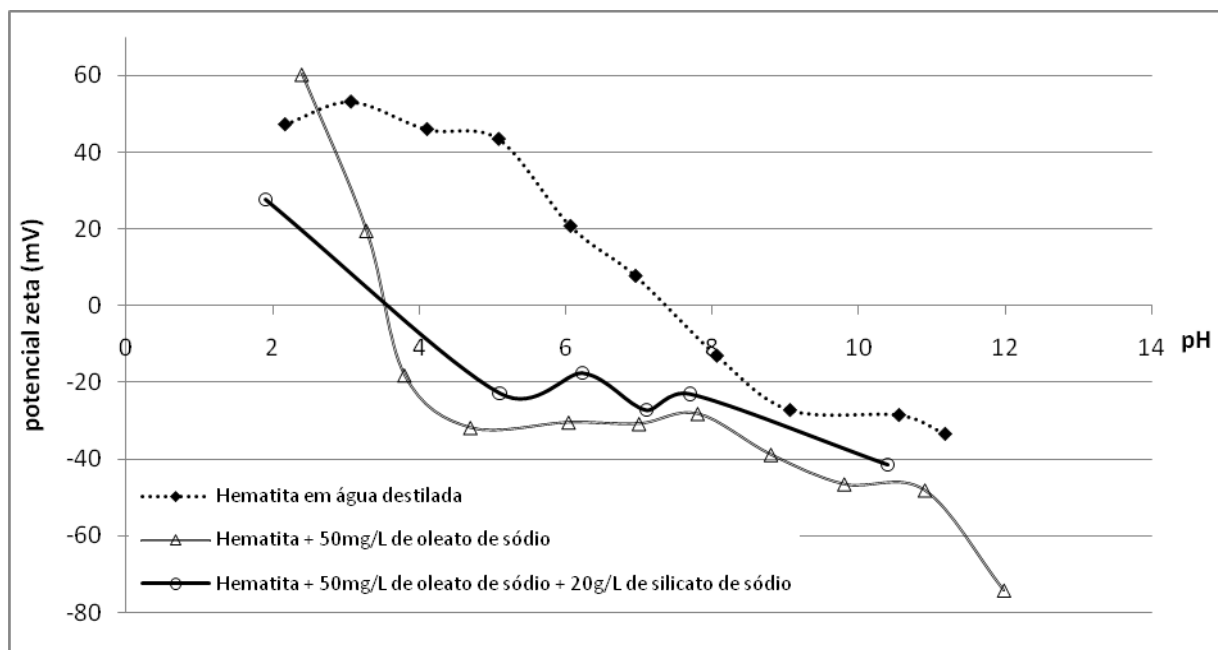


Figura 2: Influência do silicato de sódio em hematita na presença de oleato de sódio e silicato de sódio (Lopes, 2009).

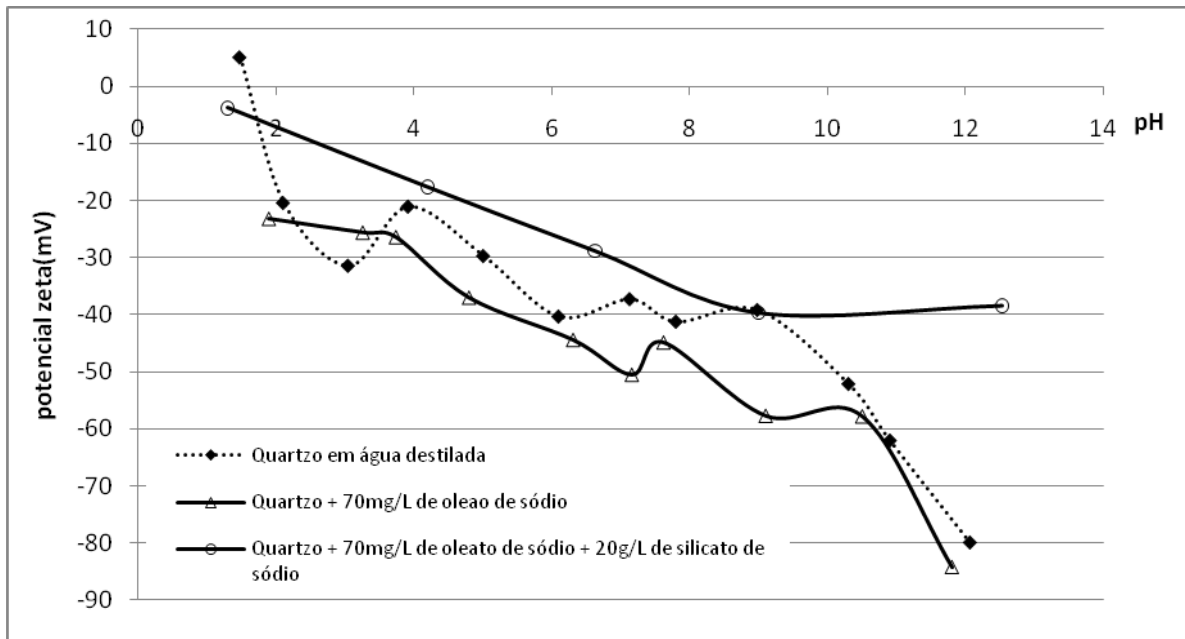


Figura 3: Influência do silicato de sódio em quartzo na presença de oleato de sódio e silicato de sódio (Lopes, 2009).

Existe uma química complexa para explicar o comportamento das espécies solúveis de silicato sobre as superfícies minerais. Suas propriedades dispersantes seguem da habilidade das espécies poliméricas formadas em manter a carga negativa na superfície dos óxidos. Esse mecanismo parece estar relacionado com a associação entre os íons metálicos multivalentes e os grupos silanol presentes na superfície da dos ânions silicatados coloidais seja na solução ou na interface das partículas suspensas. A associação dos polímeros silicatados solúveis sobre a interface das partículas suspensas ocorre através da interação mútua entre as espécies silicatadas adsorvidas, conduzindo a um recobrimento da partícula. Esse recobrimento da partícula é o responsável pelo caráter completamente hidrofílico, o que explica o efeito depressor do silicato de sódio, tipicamente observado em sistemas de flotação em espuma. O aumento da “molhabilidade” do sistema poderia ser devido a hidrofiliicidade natural dos ânions silicatados poliméricos e inibição da adsorção do coletor hidrofóbico (Falcone Jr., 1982).

3. CONCLUSÕES

Embora o silicato de sódio seja tradicionalmente usado como depressor/dispersante de polpas minerais, o mecanismo pelo qual ocorrem esses efeitos ainda não é bem compreendido. As reações de dissociação e polimerização das espécies contidas no silicato de sódio dependem de diversos fatores, entre eles o pH, temperatura e proporção $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$. As principais espécies candidatas à responsáveis pela depressão/dispersão dos oximinerais e silicatos são a sílica coloidal e o ânion silicato. Se a sílica coloidal é a espécie responsável pelo efeito depressor/dispersante, então o mecanismo de adsorção seria atração eletrostática enquanto que se o ânion silicato é a espécie adsorvida o mecanismo seria a quimissorção, já que este tem a habilidade de adsorver-se em superfícies carregadas negativamente.

4. REFERÊNCIAS

- Aveston, J. Hydrolysis of sodium silicate, ultracentrifugation in chloride solutions. *J. Chem. Soc.*, 4444-48. 1965.
- Coradin, T., Lopez, P.J. Biogenic silica patterning: sample chemistry or subtle biology? *ChemBiochem*, Weinheim, v.4, n.4, p. 251-259, Apr. 2003 apud Figueiredo, F.C. Nutrição, proteção e qualidade da bebida do café sob pulverizações de silicato de potássio líquido solúvel. Lavras, MG. (Tese, Doutorado, Universidade Federal de Lavras, 2007). p 20.
- Falcone Jr., J.S. Recent advances in the chemistry of sodium silicate: implications for ore beneficiation. *Mining Engineering*, 1982.
- Figueiredo, F.C. Nutrição, proteção e qualidade da bebida do café sob pulverizações de silicato de potássio líquido solúvel. Lavras, MG. (Tese, Doutorado, Universidade Federal de Lavras, 2007). p 20.
- Fuerstenau, M.C., Gutierrez, G., Elgillani, D.A. The influence of sodium silicate in nonmetallic flotation systems. *Transactions*, volume 241, Society of Mining Engineers, AIME, 1968.
- Ingri, N. Equilibrium studies of polyanions IV. Silicate ions in NaCl medium. *Acta Chem, Scand.* 1959. 13: 758-775.
- Klassen, V.I., Mokrousov, V.A. Inorganic and organic regulating reagents. In: *An introduction to the theory of flotation*. London, Butterworths, 1963. Cap. 15, p. 32-35.
- Kovzun, I.G., Protsenko, I.T., Pertsov, N.V. Contribution of chemical and physical process to the formation of alkaline silicate suspensions and their properties. *Colloid Journal*, volume 63, No. 2, 2001, pp. 191-196.
- Krishnan, S.V., Iwasaki, I. Sodium silicate as a dispersant in the selective flocculation of iron ores. *Transactions*, volume 272, 1984.
- Lagerström, G. Equilibrium studies of polyanions. The silicate ions in NaClO₄ medium, *Acta Chem. Scand*, 1959, 13, 722.
- Lopes, G.M. Flotação direta de minério de ferro. Ouro Preto: Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, 2009. 175p. (Dissertação de mestrado).