

## **FLOTAÇÃO DE QUARTZO UTILIZANDO COLETORES CATIÔNICOS: APLICAÇÃO DE PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO EXPERIMENTAL PARA QUANTIFICAR A IMPORTÂNCIA DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO**

**BARBALHO, B.C.<sup>1</sup>, PAULO, J.B.A.<sup>2</sup>, LIMA, R.F.S.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte. bcbarbalho@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte. jbosco@eq.ufrn.br

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Francodesouza.raquel@gmail.com

### **RESUMO**

No Rio Grande do Norte os pegmatitos respondem por grande parte da produção dos minerais industriais quartzo e feldspato potássico, sendo ambos, minerais com propriedades similares. A separação de partículas finas e ultrafinas de quartzo do feldspato consiste em um desafio tecnológico. O método no tratamento mineral que apresenta alta eficiência na recuperação de finos é a flotação. O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar estatisticamente a importância das seguintes variáveis do processo de flotação por ar dissolvido (FAD) do quartzo: concentração de dois coletores catiônicos distintos, pH e tempo de condicionamento. O planejamento estatístico para os experimentos foi realizado pelo método do fatorial completo (2<sup>4</sup>). A eficiência de flotação foi avaliada com base no grau de remoção de turbidez da suspensão. Resultados de boa eficiência de flotação (60%) foram obtidos a partir de curvas de nível plotadas com o software Statistica Experimental Design nas seguintes condições: baixas concentrações dos coletores (1,0x10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>), pH 8 e tempo de condicionamento de 4 minutos. Sendo assim, os resultados obtidos mostraram que as variáveis de processo mostraram efeitos importantes no processo de flotação por ar dissolvido em relação à flotabilidade do quartzo. Também foi possível a obtenção do grau de importância das variáveis.

**PALAVRAS-CHAVE:** minerais industriais; quartzo; flotação por ar dissolvido; remoção de turbidez; planejamento experimental.

### **ABSTRACT**

In Rio Grande do Norte the pegmatites represent for much of the production of the industrial minerals quartz and K-feldspar, having both of them similar properties. The separation of fine and ultrafine particles of quartz from feldspar represents a technological challenge. The method for treating minerals which exhibits high efficiency in the recovery of fines is flotation. This work has as main objective to evaluate statistically the importance of the following process variables on dissolved air flotation (DAF) of quartz: concentration of two different cationic collectors, pH and conditioning time. The statistical planning for the experiments was realized by full factorial design method (2<sup>4</sup>). The flotation efficiency was evaluated on the basis of the degree of turbidity removal from the suspension. Results of good efficiency of flotation (60%) were obtained from contour curves plotted with the software Statistica Experimental Design on the following conditions: low concentrations of collectors (1.0x10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>), pH 8 and conditioning time of 4 minutes. Thus, the results showed that the process variables played important effects in the process of dissolved air flotation in relation to the flotability of quartz. It was also possible to obtain the degree of importance of variables.

**KEYWORDS:** industrial minerals; quartz; dissolved air flotation; removal of turbidity; experimental design.

## 1. INTRODUÇÃO

Os minerais de pegmatitos respondem por grande parte da produção de minerais industriais de silicatos como quartzo (sílica) e feldspato (aluminossilicato). No mercado consumidor do quartzo destacam-se as indústrias óptica, eletrônica, de instrumentação, cerâmica e metalúrgica. Dentro do grupo dos silicatos e aluminossilicatos, o dióxido de silício se apresenta muito abundante na forma de quartzo (KLEIN, 2002).

O quartzo compõe a ganga mineral de muitos processos de beneficiamento, sendo motivo de muitos estudos envolvendo flotação. Alguns trabalhos envolvem o uso de aminas e oleato de sódio como reagentes coletores nos processos de flotação (p. ex. VIDYADHAR *et al.*, 2002).

No estudo de partículas finas e ultrafinas, Englert *et al.*, (2009) realizaram estudos de flotação por ar dissolvido em amostra de quartzo com diâmetro de partícula menores que 100  $\mu\text{m}$  usando como coletor amina de alquil éter propileno. Os autores observaram que a recuperação total de partículas de quartzo ocorreu na faixa de 53,3 % para 1  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  de coletor. Esses valores são considerados altos para a recuperação de partículas finas. O presente estudo buscou avaliar estatisticamente o efeito da utilização de coletores catiônicos, sendo empregada uma diamina e um sal quaternário de amônio na flotação por ar dissolvido para o mineral quartzo. Para o estudo foi realizado um planejamento experimental fatorial completo  $2^4$  para quantificar a importância das variáveis do processo.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Caracterização do sistema estudado

A amostra de quartzo puro foi caracterizada utilizando as técnicas de Espectrometria por Fluorescência de Raio X e Difração de Raios X, com o resultado sendo comparado com o banco de dados JCPDS. Para complementação da caracterização do sistema estudado, foi realizada análise granulométrica no Laboratório de Tecnologia de Materiais da UFRN, utilizando o Analisador de Tamanho de Partículas por Difração Laser CILAS 1180-L operando na faixa de 0,04 – 2500  $\mu\text{m}$ /100 classes.

### 2.2. Medida do ponto isoelétrico

A medida do ponto isoelétrico da amostra de quartzo foi realizada pelo método de Mular e Roberts descrito em seguida (Mular e Roberts, 1966). O pH inicial ( $\text{pH}_i$ ) da suspensão de 1,0 g do mineral puro em 40 mL de solução  $10^{-2}$   $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de KCl é ajustado com KOH ou HCl com concentração de 0,01 e 0,1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e o valor anotado. Em seguida, adiciona-se KCl sob agitação, aumentando sua concentração de  $10^{-2}$  para  $10^{-1}$   $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Mede-se o pH final ( $\text{pH}_f$ ). Calcula-se a diferença  $\text{pH}_f - \text{pH}_i$  ( $\Delta\text{pH}$ ) e é traçado a curva de pH versus  $\Delta\text{pH}$ .

### 2.3. Planejamento experimental

Para a análise dos resultados, foi realizado um planejamento fatorial completo  $2^4$  com ponto central realizado em duplicatas, como mostra a Tabela i. O planejamento foi realizado com base no software Statística 7.0, para intervalo de 95 % de confiança. A variável resposta consiste na remoção de turbidez da suspensão gerada na célula da flotação, considerando que a suspensão apresenta-se estável durante o tempo necessário às medidas (Fuerstenau e Jia, 2004).

**Tabela I. Níveis das quatro variáveis independentes estudadas no planejamento fatorial completo<sup>24</sup> no processo de flotação por ar dissolvido.**

Codificação	pH*	Sal quaternário de amônio** (x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> )	Diamina** (x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> )	Tempo de condicionamento (min)**
-1	4,0	0,1	0,1	2,0
0	6,0	5,05	5,05	3,0
1	8,0	10,0	10,0	4,0

\* baseados nos dados obtidos pelo método de Mular e Roberts (1966) e literatura; \*\*baseados nos trabalhos de Vidyadhar e Rao (2007), Viera e Peres (2007), Englert *et al* (2009) e Karagüzel (2010).

O número total de ensaios do planejamento fatorial (N) para a flotação é calculado pelo somatório da porção fatorial (n<sub>f</sub>), que é igual a 2<sup>k</sup> sendo k = 4 e porção central (n<sub>c</sub>), com 7 pontos centrais. Utilizou-se a aleatoriedade dos experimentos, permitindo o balanceamento da medida e evitando possíveis conflitos na avaliação dos resultados (Barros Neto *et al*, 2007).

## 2.4. Procedimento experimental de flotação por ar dissolvido

O teste de flotação por ar dissolvido foi padronizado com relação à velocidade de agitação, percentual massa/volume na polpa e volume total usado na célula. Para os ensaios de flotação foram usados 1,0 g da amostra pura, passante em peneira de 325 mesh, em 1,2 L de solução. O vaso saturador foi preenchido com água destilada até 3,0 L, e obteve-se a pressão de saturação desejada. Em seguida, foi realizada a saturação da água com borbulhamento de ar por 20 minutos. Na célula de flotação, conectada ao saturador, foi adicionado 1,2 L de solução na célula de flotação, com concentração de coletor e pH estabelecidos no planejamento. A agitação da dispersão foi realizada de acordo com o tempo de condicionamento desejado. Após 5 minutos de flotação foi retirado o não-flotado. Os testes foram avaliados, em percentagem, em termos de remoção de turbidez (unidade UNT) da suspensão. Para o cálculo foram realizadas medidas de turbidez com turbidímetro antes e depois da flotação e os valores foram calculados pela Equação (1).

$$\% \text{ remoção de turbidez} = \frac{100 \times ((t_i/1,66) - t_f)}{(t_i/1,66)} \quad (1)$$

Em que: t<sub>i</sub> é a turbidez inicial, antes da flotação (1,66 é o Fator de diluição, decorrente da comparação do volume inicial de 1200 mL com o volume final de 2000 mL); t<sub>f</sub> é a turbidez final, depois da flotação.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Caracterização do sistema estudado

Na caracterização do sistema estudado os resultados de fluorescência de raios X e difratograma de raios X da amostra de quartzo são apresentados na Tabela II e Figura 1, respectivamente. Observa-se, que a amostra de quartzo apresenta pureza aceitável para os objetivos propostos no trabalho.

**Tabela II. Resultado da análise química por espectrometria por Fluorescência de Raios X do quartzo.**

Ensaio	PPC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Teor (%)	N.D.*	3,61	96,17	0,02	0,04	<0,001	0,001	0,02	<0,10	N.D.*	0,10	0,03

\*N.D. = não detectado.

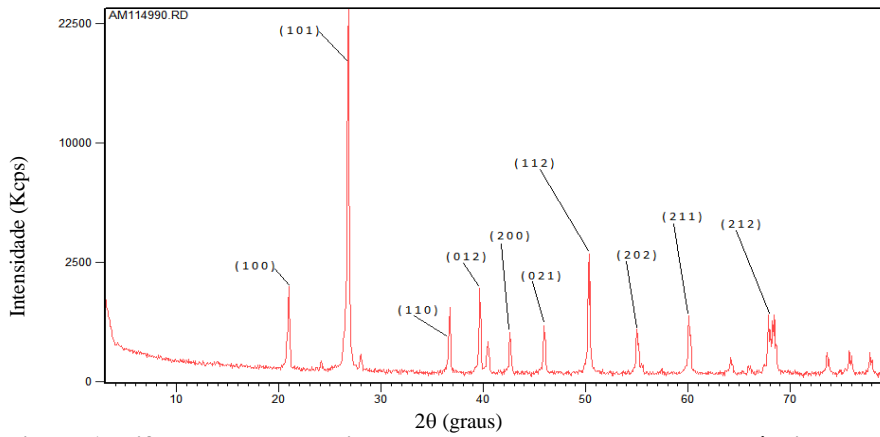


Figura 1. Difratograma de Raios X da amostra de quartzo com os índices de Miller.

Na complementação da caracterização da amostra de quartzo, foi realizada uma análise granulométrica para obter informações sobre diâmetro e distribuição do tamanho das partículas presentes. Obteve-se como resultado um diâmetro médio de 18,20  $\mu\text{m}$ . De acordo com Rubio *et al.* (2002) e Rodrigues e Rubio (2007) partículas com diâmetro menores que 20 – 50  $\mu\text{m}$  em suspensões diluídas podem ser flotadas por FAD, como ocorre nos trabalhos de Englert *et al.*, (2009) e Karagüzel (2010).

### 3.2. Medida do ponto isoelétrico

O ponto isoelétrico da amostra de quartzo foi obtido pelo método de Mular e Roberts. A Figura 2 apresenta o gráfico do  $\Delta\text{pH}$  em função do pH final para o quartzo. O ponto de carga zero foi obtido em pH 2. Este resultado está de acordo com os trabalhos de Silva *et al.* (2010), Fuerstenau e Jia, (2004) e Vidyadhar *et al.* (2007). Entretanto, o gráfico exibe um segundo ponto de inversão de carga, em pH próximo 7, este resultado foi obtido por Nascimento *et al.* (2006).

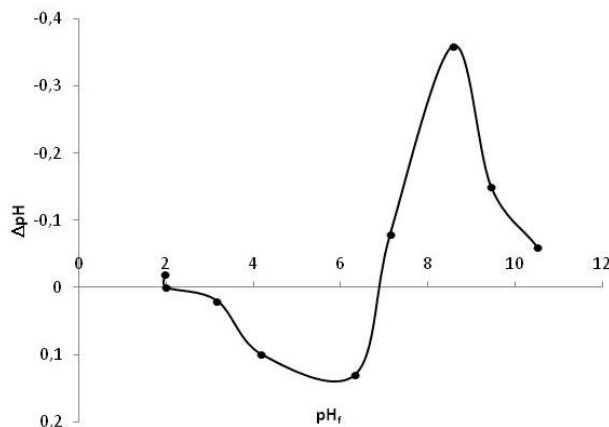


Figura 2. Gráfico de  $\Delta\text{pH}$  em função do pH final para o quartzo. O eletrólito de apoio foi o KCl, com variação na concentração de  $10^{-2}$  para  $10^{-1}$  mol.L $^{-1}$ .

### 3.3. Resultados dos testes de flotação por ar dissolvido realizados com planejamento central composto

Analisando-se a Tabela III, observa-se que os testes 2, 9 e 10 apresentaram eficiências de remoção de turbidez superiores a 50%. Segundo Englert *et al.* (2009), valores de eficiência próximos de

53,30% são resultados satisfatórios para a recuperação de partículas finas em flotação por ar dissolvido.

**Tabela III. Resultados de Flotação por ar dissolvido para os testes aleatórios.**

Valores reais em Ordem Aleatória					
Nº do ensaio	pH	Sal Quaternário de amônio (x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> )	Diamina (x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> )	Tempo de Condicionamento (minutos)	Eficiência (%)
4	8	10,0	0,10	2	29,25
15	4	10,0	10,0	4	9,83
3	4	10,0	0,10	2	14,83
10	8	0,10	0,10	4	67,35
17 (C)	6	5,05	5,05	3	10,94
1	4	0,10	0,10	2	26,98
18 (C)	6	5,05	5,05	3	11,89
5	4	0,10	10,0	2	19,56
14	8	0,10	10,0	4	-31,01
6	8	0,10	10,0	2	-2,90
11	4	10,0	0,10	4	3,37
2	8	10,0	10,0	2	51,19
19 (C)	6	5,05	5,05	3	11,12
12	8	10,0	0,10	4	5,20
13	4	0,10	10,0	4	12,45
8	8	10,0	10,0	2	-18,57
16	8	10,0	10,0	4	4,16
20 (C)	6	5,05	5,05	3	9,82
9	4	0,10	0,10	4	47,41
22 (C)	6	5,05	5,05	3	11,16
7	4	10,0	10,0	2	6,35
21 (C)	6	5,05	5,05	3	13,90
23(C)	6	5,05	5,05	3	11,79

(C) = Condições do ensaio no ponto central do planejamento estatístico.

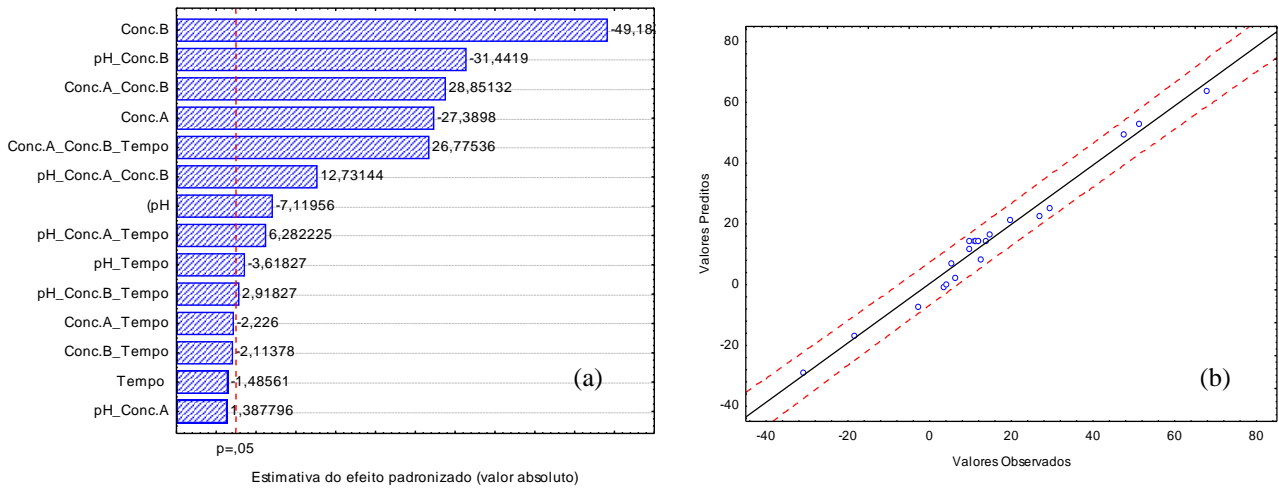
A Tabela III apresenta boa reprodutibilidade de resultados para os ensaios realizados nas mesmas condições operacionais. Como exemplo tem-se os resultados das eficiências para os ensaios 17 a 23 realizados no ponto central do planejamento. O mineral quartzo apresentou média de 11,51%. O valor do desvio padrão para as eficiências de flotação neste intervalo foi de 1,25.

### 3.3.1 - Análise de significância estatística para as variáveis independentes

A Figura 3a apresenta a Carta de Pareto, onde os valores à direita de P são estatisticamente significativos ou de elevada significância estatística e os valores à esquerda de P não possuem significância estatística. Com isso, foi gerado um modelo empírico incluindo as variáveis cujos valores apresentam significância estatística. As variáveis e interações no modelo apresentaram um erro puro de 0,312875. O modelo obtido para o quartzo é representado pela Equação 2:

$$E = 14,1978 - 2,2275X_{pH} - 8,5696X_{Conc.A} - 15,3880X_{Conc.B} - 9,8374X_{pH}X_{Conc.B} - 1,1321X_{pH}X_{Tempo} + 9,0268X_{Conc.A}X_{Conc.B} + 3,9833X_{pH}X_{Conc.A}X_{Conc.B} + 1,9655X_{pH}X_{Conc.A}X_{Tempo} + 0,9131X_{pH}X_{Conc.A}X_{Tempo} + 8,3773X_{Conc.A}X_{Conc.B}X_{Tempo} \quad (2)$$

A Figura 3b apresenta a comparação entre os valores preditos (calculados) e os valores observados (experimentais) para a eficiência de flotação por ar dissolvido. Nota-se a existência de uma correlação satisfatória expressa por um coeficiente de regressão (R<sup>2</sup>) de 97,587%.



**Figura 3. (a) Carta de Pareto para os resultados obtidos de percentual de remoção de turbidez para o mineral quartzo, com erro puro de 1,566249, para o planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup>. Em que: Conc.A (concentração de sal quaternário de amônio), Conc.B (concentração de diamina) e Tempo (Tempo de condicionamento). (b) Valores preditos vs. observados para os resultados de FAD de quartzo. Linha pontilhada corresponde a 95% de confiança.**

### 3.3.2- Análise da variância (ANOVA) do modelo estatístico

A Tabela IV apresenta a análise de variância (ANOVA) para o mineral quartzo. Observa-se um resultado  $F_{calculado}/F_{Tabelado} > 1$  obtido da relação de  $MQ_R/MQ_r$ , demonstrando que a equação ajustada é estatisticamente significativa. Entretanto, observando a relação  $MQ_{fa}/MQ_{ep}$ , observa-se que a razão  $F_{calculado}/F_{Tabelado} < 1$  não é obedecida, de modo que as equações ajustadas não podem ser utilizadas para fins preditivos, ou seja, em condições operacionais diferentes daquelas avaliadas.

**Tabela IV. ANOVA para os resultados de flotação de quartzo, com nível de confiança de 95%.**

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade	Média Quadrática (MQ)
Regressão (R)	9388,803	14	670,6288
Resíduo (r)	232,138	8	29,0173
Falta de Ajuste (fa)	222,741	2	111,371
Erro Puro (ep)	9,397	6	1,566
<b>Total</b>	<b>9620,941</b>	<b>22</b>	

$R^2: 97,587$

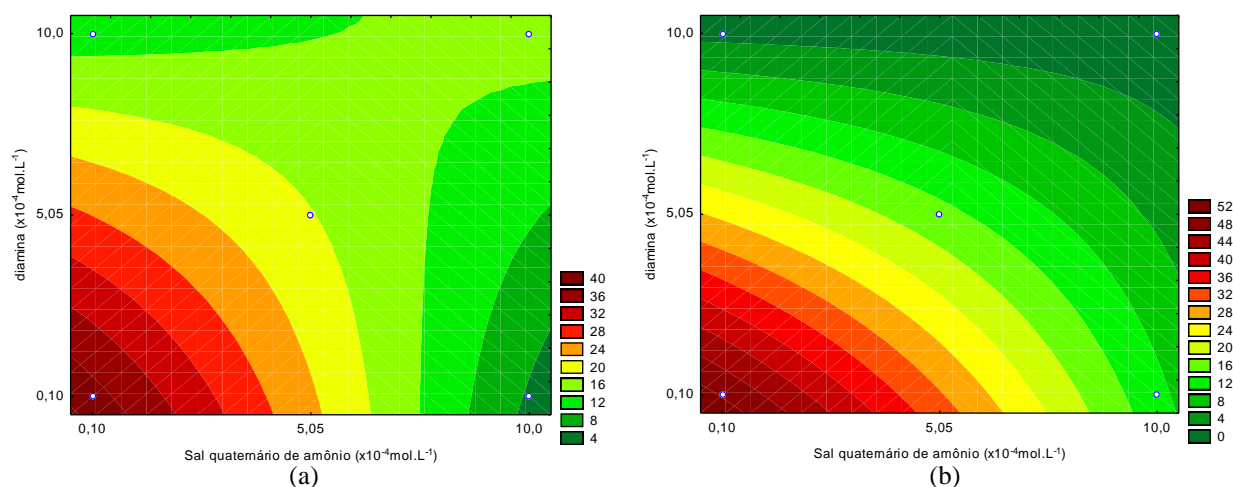
$F_{calculado} = MQ_R/MQ_r: 23,1114$      $F_{Tabelado} = 3,24$      $F_{calculado} = MQ_{fa}/MQ_{ep}: 71,1181$      $F_{Tabelado} = 5,14$   
 $F_{calculado}/F_{Tabelado}: 7,13$      $F_{calculado}/F_{Tabelado}: 13,84$

### 3.3.3 - Análise das Curvas de nível

Apresentam-se a seguir a análise das curvas de nível obtidas com base no planejamento estatístico realizado, sendo apresentadas as curvas de maior relevância, de acordo com os resultados obtidos na Tabela III.

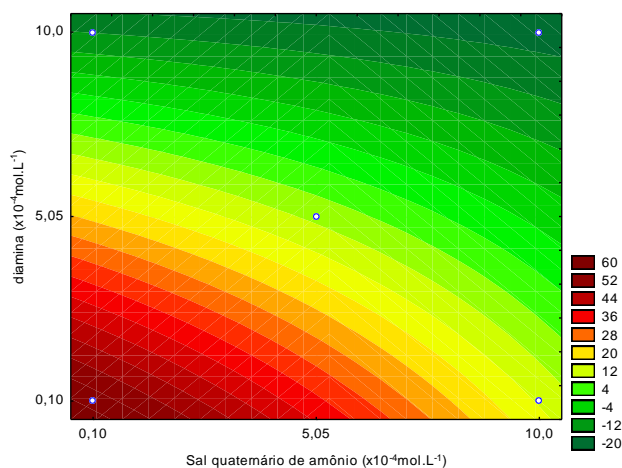
Analisando a Figura 4a, observa-se que a menor eficiência (4%) ocorre devido à dissolução completa dos coletores apresentando-se na forma de espécies iônicas. Com isso, o grupo polar passa a se orientar para a solução criando regiões hidrofílicas na superfície do mineral. Os valores de alta eficiência de flotação (40%), provavelmente estão relacionados à formação de hemimicelas, criando regiões hidrofóbicas na superfície do mineral quartzo. Na curva de nível da Figura 4b a alta eficiência na flotação ocorre devido a adsorção de surfactante catiônico causar uma instabilidade na

suspensão. Com isso, ocorre um aumento no ângulo de contato, elevando a eficiência de flotação e diminuindo a turbidez da solução (Fuerstenau e Jia, 2004).



**Figura 4. Curvas de nível para a eficiência de flotação do quartzo. (a) Concentração de diamina (Conc.B) vs. Concentração de sal quaternário de amônio (Conc.A) (pH = 4, tempo de condicionamento = 2 min); (b) Concentração de diamina (Conc.B) vs. Concentração de sal quaternário de amônio (Conc.A) (pH = 6, tempo de condicionamento = 3 min).**

Analisando a Figura 5, observa-se que a alta eficiência de flotação (60%) ocorre na região de baixas concentrações. É possível que o aumento na concentração de diamina provoque a formação de uma bicamada completa, tornando a superfície hidrofílica. De acordo com Fuerstenau e Jia (2004), ocasionando uma diminuição no ângulo de contato e elevação da turbidez da solução.



**Figura 5. Curvas de nível para a eficiência de flotação do quartzo. Concentração de diamina (Conc.B) vs. Concentração de sal quaternário de amônio (Conc.A) (pH = 8, tempo de condicionamento = 4 min).**

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados mostram que o processo de flotação por ar dissolvido apresentou boa eficiência na flotação do quartzo, com valores de acordo com a literatura. Resultados de máxima eficiência de flotação foram observados nas condições de baixas concentrações dos coletores. O planejamento fatorial completo apresentou baixo valor no desvio padrão evidenciando a confiabilidade da

metodologia empregada. O modelo obtido apresentou significância estatística, mas pelo fato de serem modelos empíricos não podem ser aplicados para fins preditivos, ou seja, em condições operacionais diferentes daquelas consideradas. Os resultados obtidos mostraram que as variáveis independentes desempenharam efeitos importantes no processo de flotação por ar dissolvido. Tais resultados mostram-se promissores para estudos com outros minerais.

## 5. REFÊRENCIAS

BARROS NETO B. de, SCARMINIO I. S. e BRUNS R. E., Como Fazer Experimentos, UNICAMP, 3ed. São Paulo, SP, 2007.

ENGLERT, A.H., RODRIGUES, R.T. e RUBIO, J., Dissolved Air Flotation (DAF) of Fine Quartz Particles Using an Amine as Collector, *Int. J. Miner. Process.*, 90, 27-34, 2009.

FUERSTENAU, D.W. e JIA, R., The Adsorption of Alkylpyridinium Chlorides and their Effect on the Interface Behavior of Quartz, *Colloid and surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*, 250, 223–231, 2004.

KARAGUZEL, C., Selective separation of fine albite from feldspathic slime containing colored minerals (Fe-Min) by batch scale dissolved air flotation (DAF), *Minerals Engineering*, 23, 17–24, 2010.

KLEIN, C., *Mineral Science*, 22nd ed., John Wiley & Sons, Inc., 441- 490 páginas, 2002.

MULAR, A.L. e ROBERTS, R.B., A Simplified Method to Determine isoelectric Point of Oxides. *Transactions the Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, Vol. LXIX, p. 438-439, 1966.

NASCIMENTO, T.A.F. ; PAIVA, D. B. C. ; OLIVEIRA, A. K. C. ; LIMA, R.F.S. ; PAULO, J. B. A., Ponto isoelétrico de quartzo e feldspatos. in: XLIII congresso brasileiro de geologia, 2006, aracajú. anais do XLIII congresso brasileiro de geologia. salvador: talismã gráfica e editora ltda. v. único. p. 232-232.

RODRIGUES, R. T. e RUBIO, J., DAF-dissolved Air Flotation: Potencial Applications in the Mining and Mineral Processing Industry, *Int. J. Miner. Process.*, 82, 1-13, 2007.

RUBIO, J., SOUSA, M. L. e SMITH, R. W., Overview of Flotation as a Wastewater Treatment Technique, *Minerals Engineering*, 15, 139-155, 2002.

SILVA, M. A.; SALAS, A. U.; MIRNEZAMI, M. e FINCH, J. A., The Point of Zero Charge of Phyllosilicate Minerals Using the Mular-Roberts Tritation Technique, *Minerals Engineering*, 23, 388-389, 2010.

VIDYADHAR, A. e RAO, K. H., Adsorption mechanism of mixed cationic/anionic collectors in feldspar-quartz flotation system, *Journal of Colloid and Interface Science*, 306, 195–204, 2007.

VIERA, A. M. e PERES, A. E. C.; The effect of amine type, pH, and size range in the flotation of quartz, *Minerals Engineering*, 20, 1008–1013, 2007.